

**Untersuchungen zur Selektivität der  
En-Reaktion.  
Messung des kinetischen  
Deuteriumisotopeneffekts.**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von

**Karl-Friedrich Leisinger**  
geb. am 5.8.1956  
in Hamburg

Oldenburg 1988



Untersuchungen zur Selektivität der  
En-Reaktion,  
Messung des kinetischen Deuteriumisotopeneffekts.

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von

Karl-Friedrich Leisinger  
geb.am 5.8.1956 in Hamburg

Oldenburg 1988

Erstreferent : Priv.-Doz. Dr.Jürgen O. Metzger

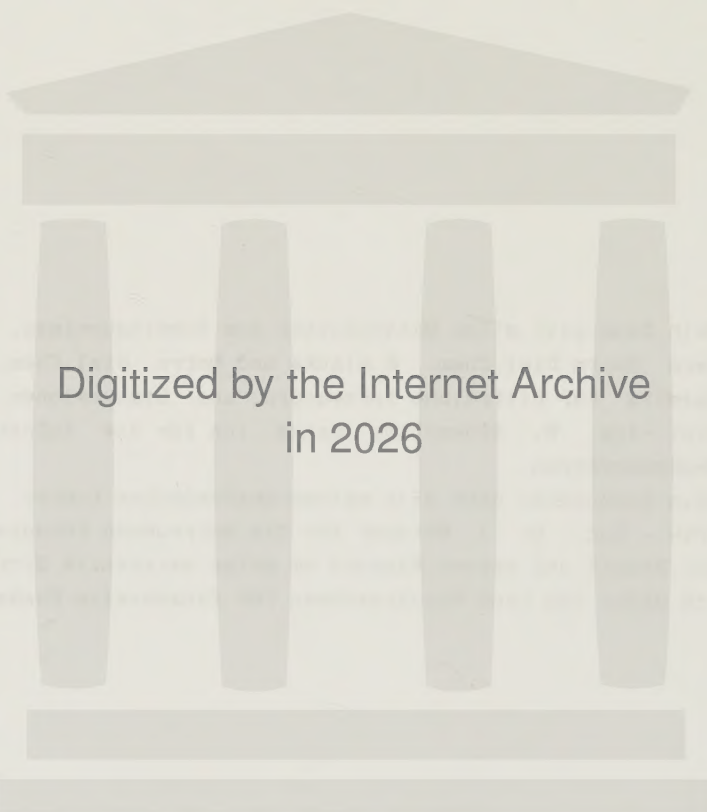
Korreferent : Prof.Dr.Peter Köll

Tag der Disputation : 29.4.1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1984 bis Februar 1988 unter Betreuung von Priv.-Doz. Dr. J. Metzger im Fachbereich 9 - Chemie - der Universität Oldenburg durchgeführt.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, besonders Herrn Dipl.Chem. K.Klenke und Herrn Dipl.Chem. Dr.D. Malwitz für hilfreiche Anregungen und Diskussionen. Herrn Dipl.-Ing. W. Schwarting danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer, Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Metzger für die betreuende Förderung dieser Arbeit und seinen Einsatz um meine materielle Sicherung. Ich danke dem Land Niedersachsen für finanzielle Förderung.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546312\\_0001](https://archive.org/details/IA41546312_0001)

| Inhalt | Seite                                                                                                                      |    |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 0.     | Zusammenfassung                                                                                                            | 1  |
| 1.     | Einleitung                                                                                                                 | 4  |
| 1.1.   | Reaktionsmechanismus der En-Reaktion                                                                                       | 5  |
| 1.2.   | En- und Dienkomponenten                                                                                                    | 6  |
| 1.3.   | Das Cis - Prinzip                                                                                                          | 7  |
| 1.4.   | E/Z - Stereoisomere Addukte                                                                                                | 8  |
| 1.5.   | Bildung regioisomerer Addukte bei Ver-<br>wendung<br>unsymmetrisch substituierter Enophile                                 | 9  |
| 1.6.   | Bildung regioisomerer und diastereomerer<br>Addukte bei Verwendung unsymmetrisch substi-<br>tuierter En- Komponenten       | 11 |
| 1.7.   | Katalyse                                                                                                                   | 13 |
| 1.8.   | Kinetischer Isotopeneffekt der H - Über-<br>tragung als mechanistisches Kriterium                                          | 14 |
| 1.9.   | Unterscheidung zwischen<br>Übergangszustand - Zwischenstufe                                                                | 23 |
| 1.10   | Zielsetzung                                                                                                                | 25 |
| 2.     |                                                                                                                            |    |
| 2.1.   | Der kinetische Isotopeneffekt der Wasser-<br>stoffübertragung bei der Reaktion von<br>Maleinsäuredimethylester und 1-Octen | 27 |
| 2.1.1. | Kinetischer Isotopeneffekt durch Messung der<br>Reaktionsgeschwindigkeit                                                   | 27 |
| 2.1.2. | Massenspektrometrische Messung des<br>kinetischen Isotopeneffekts                                                          | 31 |
| 2.1.3. | Diskussion der Ergebnisse                                                                                                  | 35 |
| 2.2.   | Versuche zur E/Z - Stereoselektivität und<br>Regioselektivität                                                             | 46 |
| 2.2.1. | Kinetik konkurrierender Reaktionen                                                                                         | 46 |
| 2.2.2. | Allgemeines                                                                                                                | 46 |
| 2.2.3. | Ergebnisse                                                                                                                 | 54 |
| 2.2.4. | Bestimmung der Reaktionsordnungen der<br>1-Octen - Dimerenbildung                                                          | 67 |

|          |                                                                      |     |
|----------|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.5.   | Diskussion der Ergebnisse                                            | 70  |
| 2.2.5.1. | Diskussion der E/Z-Stereoselektivität                                | 70  |
| 2.2.5.2. | Diskussion der Regioselektivität                                     | 82  |
| 2.2.5.3. | Diskussion der Reaktivität                                           | 97  |
| 2.2.5.4. | Diskussion des Versuchs zum Cis-Prinzip                              | 97  |
| 2.2.5.5. | Diskussion der 1-Alken-Dimerisierungen,<br>Bildung des Nebenprodukts | 98  |
| 2.3.     | Zusammenfassung der Diskussionspunkte                                | 100 |
| 3.       | Experimenteller Teil                                                 | 102 |
| 3.1.     | Allgemeines                                                          | 102 |
| 3.1.1.   | Verwendete Geräte für die Gaschromatographie                         | 102 |
| 3.1.2.   | Weitere Geräte zur Analyse und zur<br>präparativen Arbeit            | 102 |
| 3.1.3.   | Konkurrenzkinetische Versuche                                        | 103 |
| 3.1.4.   | Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen<br>Ergebnisse          | 104 |
| 3.1.5.   | Silylierung der Duranglasoberflächen                                 | 105 |
| 3.1.6.   | Hydrierung von Reaktionsmischungen                                   | 105 |
| 3.1.7.   | Interpretation der Massenspektren der En-<br>Reaktionsprodukte       | 106 |
| 3.1.8.   | Interpretation der Massenspektren der 1-Alken-<br>Dimeren            | 107 |
| 3.2.     | Kinetische Versuche                                                  | 108 |
| 3.2.1.   | Maleinsäureanhydrid + 1-Hexen                                        | 108 |
| 3.2.2.   | Maleinsäuredimethylester + 1-Hexen                                   | 109 |
| 3.2.3.   | Fumarsäuredimethylester + 1-Hexen                                    | 110 |
| 3.2.4.   | Acrylsäuremethylester + 1-Hepten                                     | 111 |
| 3.2.5.   | Crotonsäuremethylester + 1-Hepten                                    | 113 |
| 3.2.6.   | 2-Pentensäuremethylester + 1-Hepten                                  | 115 |
| 3.2.7.   | 4-Methyl-2-pentensäuremethylester + 1-Hepten                         | 118 |
| 3.2.8.   | 4,4-Dimethyl-2-pentensäuremethylester<br>+ 1-Hepten                  | 121 |
| 3.2.9.   | Zimtsäuremethylester + 1-Hepten                                      | 124 |
| 3.2.10.  | p-Methylzimtsäuremethylester + 1-Hepten                              | 126 |
| 3.2.11.  | p-Methoxyzimtsäuremethylester + 1-Hepten                             | 128 |
| 3.2.12.  | p-Chlorzimtsäuremethylester + 1-Hepten                               | 130 |
| 3.2.13.  | Bestimmung der relativen Reaktivitäten                               | 132 |
| 3.2.14.  | Citraconsäureanhydrid + 1-Hepten                                     | 133 |

|          |                                                                                                                                   |     |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.15.  | Dimerisierung von 1-Hexen                                                                                                         | 135 |
| 3.2.16.  | Dimerisierung von 1-Hepten                                                                                                        | 136 |
| 3.2.17.  | Dimerisierung von 1-Octen                                                                                                         | 138 |
| 3.2.18.  | Bestimmung der Reaktionsordnung der<br>Dimerisierung von 1-Octen                                                                  | 141 |
| 3.2.19.  | Daten zur Berechnung der Reaktionsgeschwindig-<br>keitskonstanten und der Arrheniusparameter für<br>die Dimerisierung von 1-Octen | 143 |
| 3.3.     | Versuche zum kinetischen Isotopeneffekt                                                                                           | 147 |
| 3.3.1.   | Herstellung des deuterierten Eduktmaterials<br>[3,3-D <sub>2</sub> ] 1-Octen                                                      | 147 |
| 3.3.1.1. | [2,2-D <sub>2</sub> ] Heptanal                                                                                                    | 147 |
| 3.3.1.2. | [3,3-D <sub>2</sub> ] 1-Octen                                                                                                     | 148 |
| 3.3.2.   | Bestimmung des kinetischen Isotopeneffekts                                                                                        | 149 |
| 3.3.2.1. | Isotopeneffekt , bestimmt durch Messung der<br>Reaktionsgeschwindigkeiten                                                         | 149 |
| 3.3.2.2. | Isotopeneffekt, massenspektrometrisch ermittelt                                                                                   | 150 |
| 3.4.     | Synthesen der Vergleichssubstanzen, präparative<br>Ansätze etc.                                                                   | 152 |
| 3.4.1.   | (E) - 4-Dodecen                                                                                                                   | 152 |
| 3.4.2.   | (E) - 7-Methyl-4-undecen                                                                                                          | 153 |
| 3.4.3.   | 2-Butyl-1-octen                                                                                                                   | 154 |
| 3.4.4.   | 2-Pentyl-1-nonen                                                                                                                  | 155 |
| 3.4.5.   | Präparativer Ansatz zur Gewinnung von<br>E,Z-2-Hexenylbernsteinsäureanhydrid                                                      | 156 |
| 3.4.6.   | Derivatisierung der Dimerisierungsprodukte der<br>En - Reaktion in Mischung                                                       | 156 |
| 3.4.6.1. | Derivatisierung zu cyclischen Phenylboronaten                                                                                     | 156 |
| 3.4.6.2. | Derivatisierung zu Trimethylsiloxy-<br>( TMSO ) Derivaten                                                                         | 157 |
| 4.       | Literatur                                                                                                                         | 158 |
| 5.       | Lebenslauf und beruflicher Werdegang                                                                                              | 166 |

Abkürzungen : KIE : Kinetischer Isotopeneffekt

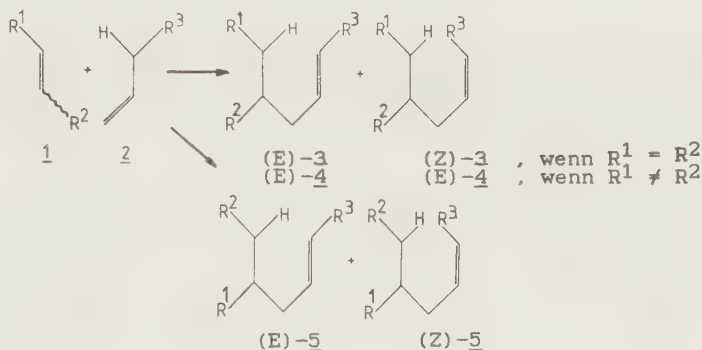
GC : Gaschromatogramm

MS : Massenspektrum, Massenspektrometer



## 0. Zusammenfassung

Die En - Reaktion<sup>1)</sup> ist die indirekte substituierende Addition<sup>2)</sup> eines Alkens 1 (Enophil) an ein Alken 2 mit allylischem Wasserstoff (En). E/Z-Stereoselektivität und Regioselektivität der Reaktion wurden untersucht. 1-Alkene als En 2 wurden mit 1,2 disubstituierten Alkenen 1a - 1h als Enophile umgesetzt.



- 1a :  $R^1 = R^2 = -\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$  , Maleinsäureanhydrid  
1b :  $R^1 = R^2 = \text{COOCH}_3$  , Maleinsäuredimethylester,  
1c :  $R^1 = R^2 = \text{COOCH}_3$  , Fumarsäuredimethylester  
1d :  $R^1 = \text{COOCH}_3$  ,  $R^2 = \text{H}$  ,  
1e :  $R^1 = \text{COOCH}_3$  ,  $R^2 = \text{CH}_3$  , trans ,  
1f :  $R^1 = \text{COOCH}_3$  ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$  , trans ,  
1g :  $R^1 = \text{COOCH}_3$  ,  $R^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  , trans ,  
1h :  $R^1 = \text{COOCH}_3$  ,  $R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$  , trans ,  
1i :  $R^1 = \text{COOCH}_3$  ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$  , trans ,  
1j :  $R^1 = \text{COOCH}_3$  ,  $R^2 = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$  , trans ,  
1k :  $R^1 = \text{COOCH}_3$  ,  $R^2 = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$  , trans

Die Enophile 1a - 1c wurden im Temperaturbereich 140 - 230°C mit 1-Hexen umgesetzt. Es werden die Stereoisomeren (E)-3 und (Z)-3 gebildet. Bei der Umsetzung der Enophile 1d - 1k mit 1-Hepten entstehen die regioisomeren Addukte 4 und 5 , jeweils in (E)- und (Z)-Konfiguration.

Bei konstantem  $R^1 = \text{COOCH}_3$  wurde  $R^2$  am Enophil variiert und mit 1-Hepten als En im Temperaturbereich 180 - 250°C umge-

setzt. Mit  $R^2 = H$  wird das Produkt 4 bevorzugt gebildet ( $[4]/[5] = 3.7 - 2.7$ ). Mit zunehmendem sterischem Effekt von  $R^2$  wird zunächst eine Selektivitätsabnahme und mit  $R^2 = i$ -Propyl,  $t$ -Butyl sogar eine "Selektivitätsumkehr" mit bevorzugter Bildung von 5 beobachtet. Mit  $R^2 =$  Phenyl,  $p$ -Methylphenyl,  $p$ -Methoxyphenyl wird die Regioselektivität sehr gering.

Der sterische Effekt von  $R^2$  wirkt sich stärker auf die Ausbildung der C-C-Bindung als auf die H-Übertragung aus. Die polaren Substituenteneffekte wirken sich hauptsächlich auf die Reaktivität aus.

Tab.0.1.: E/Z-Produktverhältnisse (Mittelwerte über den Temperaturbereich: 140 - 230°C für 3a-c; 180 - 250°C für 4d-f, 5d-f).

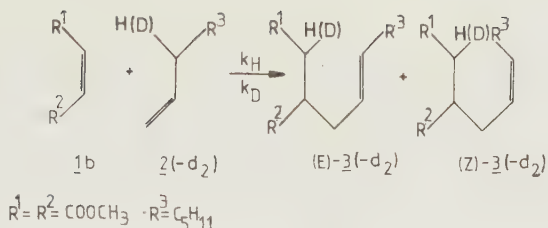
| <u>3a</u> | <u>3b</u> | <u>3c</u> | <u>4d</u> | <u>5d</u> | <u>4e</u> | <u>5e</u> | <u>4f</u> | <u>5f</u> |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 4.5       | 6.3       | 6.6       | 5.2       | 4.1       | 4.7       | 7.4       | 5.3       | 6.7       |
| ±         | ±         | ±         | ±         | ±         | ±         | ±         | ±         | ±         |
| 0.2       | 0.2       | 0.2       | 0.4       | 0.2       | 0.1       | 0.3       | 0.1       | 0.2       |

Die E/Z-Stereoselektivität wird bestimmt durch a) die Konformation des Ens im Übergangszustand, b) die intermolekularen Wechselwirkungen der Substituenten  $R^1, R^2$  des Enophils mit  $R^3$  des Ens.

Die Stereochemie des Enophils (1b, 1c) und die Reaktionstemperatur haben auf die E/Z-Stereochemie der Produkte kaum Einfluß.

Die genaue Produktanalyse der Addukte der En-Reaktion von Citraconsäureanhydrid mit 1-Hepten bestätigt das "Cis-Prinzip". Die En-Reaktion verläuft als stereospezifische Cis-Addition.

Der kinetische Isotopeneffekt der En-Reaktion von 1-Octen und Maleinsäuredimethylester wurde durch zwei unabhängige Methoden bestimmt.



$$k_H/k_D = 2.1 \pm 0.1 \quad (\text{Temperaturbereich } 180 - 280 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Da der kinetische Isotopeneffekt für eine einstufige Reaktion auf jeden Fall temperaturabhängig sein sollte<sup>3)</sup>, ist das Ergebnis am ehesten mit einem schrittweisen Reaktionsverlauf via Diradikal mit C-C-Bindungsbildung im 1. Reaktionsschritt und H-Übertragung im 2. Reaktionsschritt zu erklären.

Weiterhin wurde die thermische Dimerisierung von 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Octen untersucht.



## 1. Einleitung

Die indirekte substituierende Addition eines "Enophils" an ein "En", einer Verbindung mit allylischem Wasserstoff, umfaßt die allylische Verschiebung einer Doppelbindung, die Ausbildung einer neuen C-C-Bindung und den Übergang des Allylwasserstoffs zum Enophil<sup>4)</sup>.



Die mit der (4+2)-Cycloaddition ( Abb.1.2. ) mechanistisch verwandte Reaktion wurde zunächst von Alder näher untersucht und später "En-Reaktion" genannt<sup>2,5a-d)</sup>. Die Rückreaktion, die Retro-En-Reaktion ist als heteroatomanaloge Reaktion in Form von Esterpyrolysen und Decarboxylierungen von  $\beta$ -Oxosäuren seit Anfang des Jahrhunderts bekannt. In neuerer Zeit gewinnt die En -Reaktion im Bereich der organischen Synthese auch als intramolekulare Reaktion stark an Bedeutung<sup>1,6)</sup>.

Direkte substituierende Additionen sind in Form der "An - Reaktion" bekannt ( Abb.1.2. ). Diese Reaktion eines Alkans mit einem Alken erlaubt eine direkte Funktionalisierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen und läuft über einen Radikalkettenmechanismus <sup>7)</sup>.

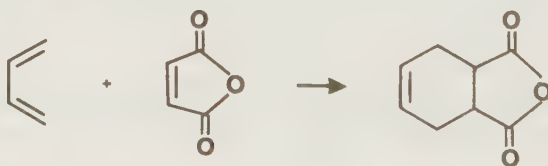


Abb.1.1.: Diels - Alder - Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit 1,3 - Butadien

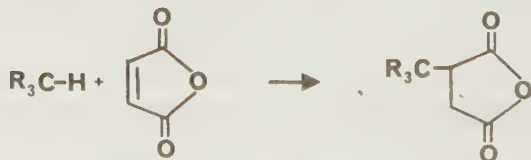


Abb.1.2.: "An - Reaktion" von Maleinsäureanhydrid mit Alkan

## 1.1 Reaktionsmechanismus der En - Reaktion

Nachdem sich frühere Formulierungen der En-Reaktion über Radikalketten als unwahrscheinlich erwiesen haben, werden noch weiterhin mehrere reaktionsmechanistische Alternativen diskutiert:

a) Die konzertierte pericyclische Reaktion über einen cyclischen Übergangszustand, der nach Woodward und Hoffmann symmetrielerlaubt ist<sup>8)</sup>. Dieser Übergangszustand resultiert wie auch die Diels-Alder-Reaktion und die 1,5-Wasserstoffverschiebung aus einem suprafacialen 6-Elektronenprozess, die Übergangszustände sind dabei jeweils unterschiedlich 1.9).

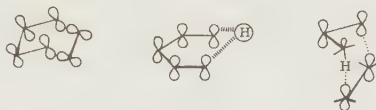
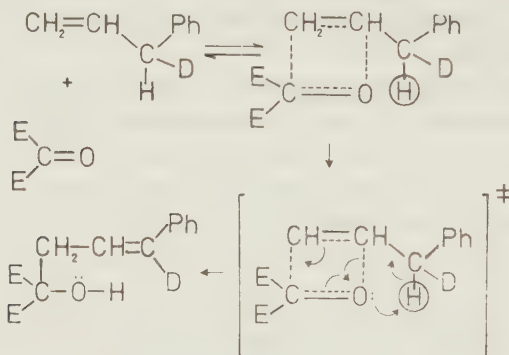


Abb.1.1.1. Übergangszustände für (4+2)-Cycloaddition, 1,5-Wasserstoffverschiebung, En-Reaktion, v.l.n.r.

b) Schrittweise Reaktion über diradikalische oder ionische Zwischenstufen<sup>10)</sup>. Die Geschwindigkeit der En-Reaktion wird im allgemeinen durch Inhibitoren oder Radikalbildner nicht beeinflusst<sup>11)</sup>. Auch die Polarität des Lösungsmittels hat wenig Einfluß auf die Reaktion, jedoch haben intramolekulare H-Abstraktionen sehr kleine Aktivierungsenergien und A-Faktoren der Größenordnung  $10^7 - 10^9 \text{ s}^{-1}$  12), d.h. eine intramolekulare Disproportionierung sollte leichter ablaufen als vergleichbare intermolekulare Reaktionen. Die reagierenden Zentren sind nahe, welches etwa einer 10-fachen lokalen Radikalkonzentration entspricht. Daher wird sich ein Zweistufenprozess durch Inhibitoren nicht unbedingt zu erkennen geben<sup>13)</sup>.

Ein 1,4-Diradikal sollte jedoch zumindest teilweise in ein Cyclobutanderivat übergehen, und kann so durch Produktanalyse erkannt werden<sup>1)</sup>.

c) Von Kwart wurde für die En-Reaktion von Mesoxalsäureestern mit Allylbenzol folgender Mechanismus vorgeschlagen<sup>14)</sup>:



Das Auftreten eines temperaturunabhängigen kinetischen Isotopeneffekts wird mit der Ausbildung eines symmetrischen (2+2) Charge-Transfer-Complex' interpretiert, worauf ein pseudopericyclischer Übergangszustand gebildet wird.

## 1.2 En- und Dienkomponenten

In Analogie zur Dien-Synthese verläuft die En-Reaktion gut, wenn das Enophil elektronenarm ist und die En-Komponente elektronenreich. Maleinsäureanhydrid,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, Ester und Nitrile mit elektronenziehenden Gruppen sind wirksame Enophile. Acetylen und substituierte Alkine als Enophile ergeben 1,4-Diene.<sup>15)</sup> Wirksame Enophile sind ebenfalls Azodicarbonsäureester sowie Singulett - Sauerstoff<sup>3,16)</sup>. Die En - Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit verschiedenen Alkenen wurde kinetisch untersucht<sup>17)</sup>.

Tab.1.2.1.: Ergebnisse der kinetischen Untersuchung der En - Reaktion verschiedener Alkene mit Maleinsäureanhydrid.

$$v = k \cdot [En] \cdot [Enophil]$$

| En            | k <sub>493</sub> 1/mol·s | τ <sub>1/2</sub> (493K) |
|---------------|--------------------------|-------------------------|
| 1-Alken       | 9.3 · 10 <sup>-5</sup>   | 3 h                     |
| cis-5-Decen   | 2.9 · 10 <sup>-5</sup>   | 9.4 h                   |
| trans-5-Decen | 9.5 · 10 <sup>-5</sup>   | 2.9 h                   |

Enophil : Maleinsäureanhydrid

Über En-Reaktionen zwischen "nichtaktivierten Olefinen" ist bislang wenig berichtet worden. Diese Reaktionen sind sehr "langsam" und laufen erst bei erhöhter Temperatur und Druck mit schlechten Ausbeuten ab. Durch weitere Temperaturerhöhung wird die Rückreaktion, die Retro-En-Reaktion verstärkt. Diese unkatalysierten Reaktionen sind daher für präparative Zwecke uninteressant. Dennoch können diese Reaktionen von mechanistischem Interesse sein, auch um "langsame" chemische Prozesse wie den der Erdölgenese zu verstehen.

Richard et al. untersuchten die Reaktionsgeschwindigkeit der En-Reaktion mit nichtaktivierten Alkenen in der Gasphase im Temperaturbereich 682 - 754 K<sup>18,19</sup>).

Z.B.:  $2 \text{ C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{1-Hexen, 2-Methylpent(1)en}$

Die Arrheniusparameter für diese En-Reaktionen sind :

$E_a \approx 37 \text{ kcal/mol}$

$A \approx 10^{6.5} \text{ s}^{-1}$

Dies sind typische Werte auch für ähnliche Reaktionen.

### 1.3 Das Cis-Prinzip

Dieses Prinzip ist von der (4+2)-Cycloaddition her bekannt. Die Addition verläuft stereospezifisch, und entspricht einer Cis-Addition an die Doppelbindung des Dienophils. Dieser

Sachverhalt wird zur Erklärung eines konzertierten Reaktionsmechanismus angeführt. Trägt das Dienophil vinylische Substituenten, so sollten sich im Falle eines schrittweisen Reaktionsverlaufs diastereomere Addukte bilden können, denn eine Drehbarkeit um die ehemalige Dienophildoppelbindung sollte kurzzeitig möglich sein, bevor die zweite Bindung zwischen den Termini gebildet wird.

Auf die En-Reaktion wurde das cis-Prinzip übertragen. Z.B. ergibt die Anlagerung von Acetylendicarbonsäure an 1-Hepten ein Addukt, welches ein Maleinsäurederivat ist. Die Bildung eines entsprechenden Fumarsäurederivats wird nicht beobachtet<sup>5d</sup>).

Ebenso wird mit Propiolsäureester als Enophil ausschließlich der trans - Acrylester gebildet ( Abb.1.3.1.).



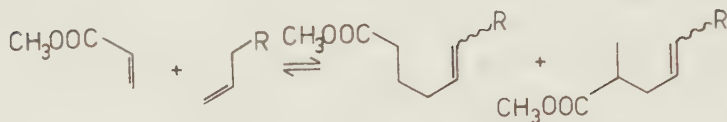
Abb.1.3.1.: Cis - Addition von 1-Hexen und Propiolsäuremethylester.

#### 1.4 E/Z-Stereoisomere Addukte

In einigen Fällen wurde die Ausbildung der neuen Doppelbindung zu E- und Z- Isomeren beobachtet<sup>20,21,22,17</sup>). Die En-Reaktion von Mesoxalsäuredimethylester und 1-Alkenen führt z.B. zu E- und Z- isomeren Addukten im Verhältnis 8:2 bis 9:1 (Abb.1.4.1.).

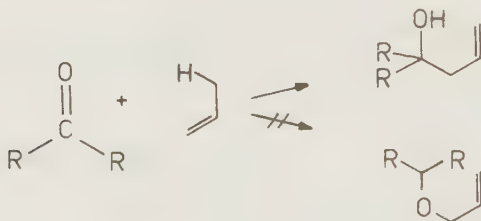


Anordnungsmöglichkeiten, die zu "linearen" und "verzweigten" Produkten führen können .



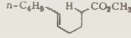
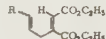
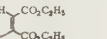
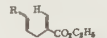
In den meisten Fällen bilden sich beide Regioisomere. Z.B. bilden sich bei der Reaktion von Acrylsäuremethylester mit 1-Hepten die beiden Verbindungen Nonen(4)-carbonsäure(2)-methylester und Nonen(4)-carbonsäure(1)-methylester im Verhältnis 3:1 <sup>5c</sup>). In den bislang untersuchten Reaktionen dominiert jeweils das lineare Addukt über das verzweigte. Einige Ergebnisse werden in Tab.1.5.1. gezeigt.

Bei der Addition carbonylhaltiger Enophile wird jedoch eine einheitliche Orientierung erhalten<sup>20</sup>):



Erklärbar ist die ausschließliche Bildung des Alkohols durch den größeren Gewinn an Bindungsenergie bei der Alkoholbildung <sup>1</sup>).

Tab 1.5.1.: Orientierungsphänomene der En-Reaktion<sup>1)</sup>.

| Nr. | En                                                                                                               | Eleophil                                                                   | Produkte                                                                                                                |                                                                                                                         |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   |                                 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$                             | <br>88%                                | <br>12%                                |
| 2   |                                 | $\text{CH}_3=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$                             | <br>95%                                | <br>5%                                 |
| 3   | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$<br> | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$                             | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$<br><br>75% | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$<br><br>25% |
| 4   |                                 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$                             | <br>60%                                | <br>40%                                |
| 5   |                                 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CC}=\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ |                                        |                                        |
| 6   |                                 | $\text{HC}=\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$                               | <br>80%                                | <br>20%                                |

## 1.6 Bildung regioisomerer und diastereomerer Addukte bei Verwendung unsymmetrisch substituierter En-Komponenten mit nichtterminaler Doppelbindung

Nahm und Cheng<sup>22)</sup> untersuchten die Adduktbildung unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid und strukturisomerer Decene als En-Komponenten. Dabei ergeben sich für 2-, 3-, 4-, 5-Decene regioisomere Addukte, mit Bevorzugung der Addition an die sterisch weniger gehinderte Seite der Doppelbindung des Ens an das Kohlenstoffatom, welches den kleineren Alkylrest trägt. Dabei ist es von untergeordneter Bedeutung, ob im Edukt eine cis- oder trans- Doppelbindung vorlag (Tab.1.6.1.). Außerdem ergibt sich bei diesen Additionen die Möglichkeit der Ausbildung von erythro- und threo- Addukten, je nachdem ob cis- oder trans- Olefine als Edukt verwendet wurden. Cis- Olefin ergibt eine Bevorzugung der threo- Produkte, trans- Olefin ergibt bevorzugt erythro- Produkte (Tab.1.6.2.).

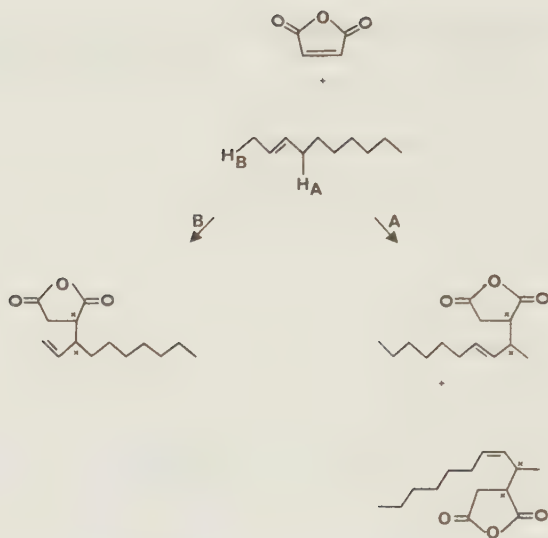


Abb.1.6.1.: Regio- und stereoisomere Addukte der Reaktion von 2-Decen mit Maleinsäureanhydrid<sup>22)</sup>.

Tab.1.6.1.: Regioselektivität der En -Reaktion der n - Decene mit Maleinsäureanhydrid<sup>22)</sup>.

|  | % A | % B |
|--|-----|-----|
|  | 100 | 0   |
|  | 93  | 7   |
|  | 59  | 41  |
|  | 50  | 50  |
|  | 50  | 50  |

Tab.1.6.2.: E/Z-Stereoselektivität und Diastereoselektivität der En - Reaktion von n - Decenen mit Maleinsäureanhydrid.

trans - Decen : E/Z = 4.5

cis - Decen : 100 % E

trans - Decen : erythro/threo = 1.5

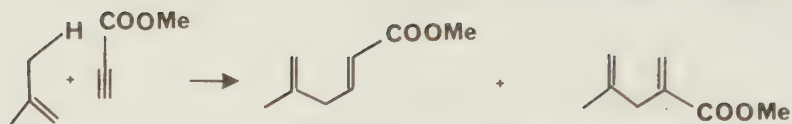
cis - Decen : erythro/threo = 0.15

## 1.7 Katalyse

En- Reaktionen lassen sich durch Proton- und Lewissäuren katalysieren, wobei besonders Katalysatoren wie Bortrifluorid, Zinntetrachlorid, Alkylaluminiumchlorid wesentliche Ausbeutensteigerungen und Reaktionszeitverkürzungen bringen<sup>1)</sup>. Die Katalyse mit Alkylaluminiumchloriden bietet vielseitige präparative Möglichkeiten<sup>24a-i)</sup>.

Snider schlug für die Reaktion von Formaldehyd oder Propiolsäuremethylester mit 2,3- Dimethyl-2-buten einen komplexen, schrittweisen Mechanismus vor<sup>24h)</sup>.

Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte können dabei entweder die Bildung einer Dreiringzwischenstufe, der die geometrische Starheit von Perepoxiden und ähnlichen Zwischenstufen fehlt, oder ein Paar von Zwitterionen oder ein  $\pi$ - Komplex zwischen der En- Komponente und dem Enophil- Lewis- Säure- Komplex sein.

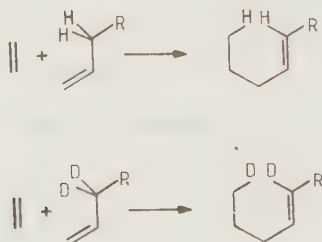


|                     |      |     |    |
|---------------------|------|-----|----|
| thermisch :         | 200° | 47% | 3% |
| AlCl <sub>3</sub> : | 25°  | 61% | /  |

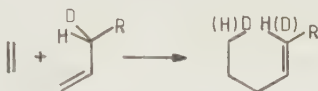
Abb.1.7.1.: Vergleich von thermischer und katalysierter En - Reaktion<sup>24)</sup>.

### 1.8 Kinetischer Isotopeneffekt der Wasserstoffübertragung als mechanistisches Kriterium

Die Größe des kinetischen Isotopeneffekts ( KIE ) der Wasserstoffübertragung wird häufig zur Untersuchung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts herangezogen<sup>25,26)</sup>. Bislang wurde der Isotopeneffekt von En- Reaktionen meistens bei jeweils einer Reaktionstemperatur gemessen. Für die En- Reaktion ergibt sich ein primärer KIE bei der Übertragung eines allylischen Deuteriumatoms, sowie ein sekundärer KIE auf die Bindungsbildung zwischen den Termini<sup>27)</sup>. Diese unterschiedlichen Isotopeneffekte können nach separater Ermittlung der inter- und intramolekularen Effekte berechnet werden. Der intermolekulare Effekt ergibt sich aus den beiden konkurrierenden Reaktionen :



Der intramolekulare Effekt ergibt sich aus der folgenden intramolekularen Konkurrenzreaktion:



Dieser intramolekulare Effekt gibt den primären KIE wieder, wenn er gleich groß ist, wie der intermolekulare Effekt. Ist dieser Effekt vorhanden, der intermolekulare jedoch nicht, ist die C-C-Bindungsbildung bzw. eine Komplexbildung im ersten Reaktionsschritt wahrscheinlich.

Achmatowicz und Szymoniak<sup>21)</sup> untersuchten die En-Reaktion von Mesoxalsäuredimethylester mit 3-Ethyl-1-penten und ermittelten folgende primäre KIE's (Tab.1.8.1.):

Tab.1.8.1.: Isotopeneffekte der En-Reaktion von Mesoxalsäuredimethylester mit 3-Ethyl-1-penten<sup>21)</sup>.

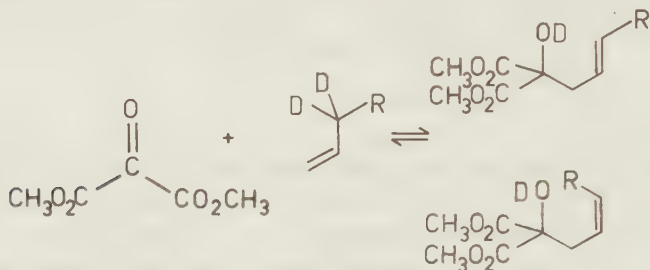
| Temp. [°C] | 120             | 130             | 140             | 150             |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $k_H/k_D$  | $2.36 \pm 0.16$ | $2.37 \pm 0.15$ | $2.29 \pm 0.15$ | $2.09 \pm 0.13$ |

Aufgrund dieser Messergebnisse wird von Achmatowicz eine Temperaturabhängigkeit angenommen.

Jedoch wurden die Ergebnisse von Kwart und Brechbiel durch ähnliche Messungen am System Mesoxalsäureester und Allylbenzol in Frage gestellt<sup>14)</sup>. Hier wurde keine Temperaturabhängigkeit des primären KIE gefunden. Es ergab sich ein Durchschnittswert  $k_H/k_D = 2.56 \pm 0.01$

Achmatowicz et al.<sup>21b)</sup> ermittelten ferner am System Mesoxalsäureester + 1-Hepten aus den Daten für inter- und intramolekulare KIE's den primären und den sekundären KIE bei 130 °C. Der intermolekulare Effekt wurde dabei durch Vergleich der Reaktionen mit 1-Hepten und [3,3-D<sub>2</sub>] 1-Hepten erhalten, und entspricht dem KIE der Gesamtreaktion. Der intramole-

kuläre Effekt wurde durch Reaktion von Mesoxalsäureester mit [3-D<sub>1</sub>] 1-Hepten erhalten. Aus beiden Ergebnissen lassen sich primäre und sekundäre Isotopeneffekte berechnen.

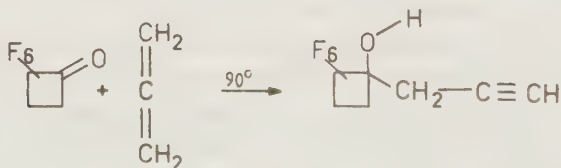


Primärer KIE :  $k_H/k_D = 2.16 \pm 0.08$

Sekundärer KIE :  $k_H/k_D = 1.05 \pm 0.04$

Der sekundäre KIE ist sehr gering.

Dai und Dolbier benutzten ein Allen - Perfluorocyclobutanon - System zur Ermittlung des Isotopeneffekts, wobei ein primärer KIE und zwei sekundäre Kie's erhalten wurden<sup>27)</sup>.



Der intermolekulare Effekt wurde erhalten, indem Tetradeuteroallen im Vergleich zu undeutertem Allen eingesetzt wurde. Die zwei intramolekularen Effekte wurden durch Einsatz von 1,1-Dideuterio- und 1,3-Dideuterioallen erhalten.

Die drei erhaltenen Effekte können als unterschiedliche Kombination vom primären und den zwei sekundären Effekten verstanden werden und konnten "auseinandergerechnet" werden.

Es ergibt sich ein primärer KIE ,  $k_H/k_D = 2.41$  ,

für den ersten sekundären Effekt ( Einfluß eines D auf die Änderung der Hybridisierung an C1 (  $sp^2 \longrightarrow sp^3$  ) ) ,

$k_H/k_D = 0.868$  ,

für den zweiten sekundären Effekt ( Einfluß eines D auf die

Änderung der Hybridisierung an C3 (  $sp^2 \longrightarrow sp$  ) ,

$$k_H/k_D = 1.10$$

Die Größe des primären Effekts ist nach Ansicht der Autoren erklärbar mit den Theorien von O'Ferrall<sup>28)</sup> und Kwart<sup>29)</sup>, wonach ein kleiner KIE bei Reaktionen mit nichtlinearem

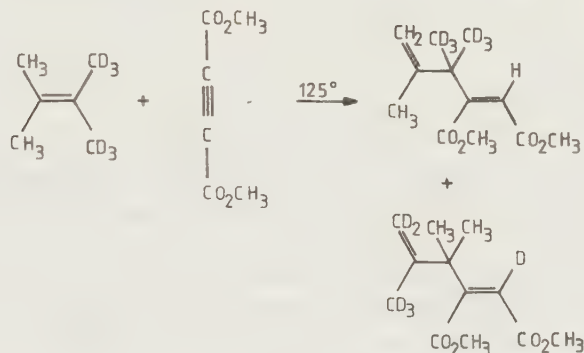
H - Übergang zu finden ist.

Der Wert des ersten sekundären KIE ist vergleichbar mit KIE's verschiedener Solvolyseprozesse, bei denen eine umgekehrte Rehybridisierung abläuft, und er ist vereinbar mit einem konzertierten Reaktionsablauf.

Für den zweiten sekundären KIE lagen keine Vergleichswerte vor. Er widerspricht jedoch nicht einem konzertierten Reaktionsablauf.

Foote und Mazur ermittelten erstmalig den KIE für eine En-Reaktion, bei der kein Heteroatom beteiligt war<sup>30a)</sup>.

Die Reaktion von Hexadeuterio-2,3-dimethyl-2-buten mit Acetylendicarbonsäuredimethylester ergab einen Gesamtisotopeneffekt,  $k_H/k_D = 2.33 \pm 0.15$



Bei Verwendung von Azodicarbonsäuredimethylester als Enophil ergibt sich in analoger Reaktion ein KIE<sup>30a)</sup> :

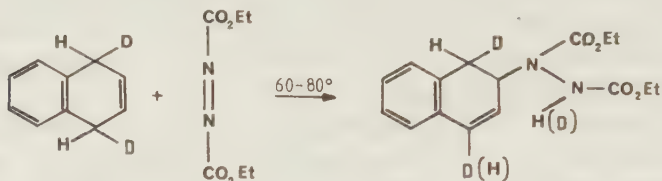
$$k_H/k_D = 3.85 \text{ bei } 80^\circ\text{C} ,$$

$$k_H/k_D = 2.97 \text{ bei } 132^\circ\text{C} .$$

Diese Ergebnisse deuten auf eine Temperaturabhängigkeit hin, leider fehlen weitere Werte.

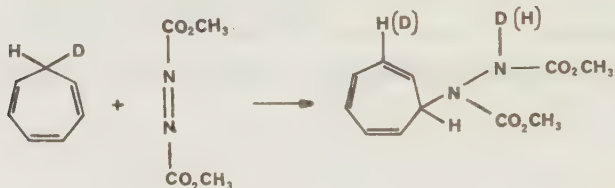
Huisgen und Pohl<sup>11)</sup> fanden für eine ähnliche Reaktion von Azodicarbonsäuredimethylester mit 1,4-Dideuterionaphthalin

einen intramolekularen KIE  $k_H/k_D = 2.80$  bei  $80^\circ\text{C}$ .



Der größte KIE für eine En-Reaktion wurde von Goldstein für die Reaktion von 7-Deuteriocycloheptatrien mit Azodicarbonsäuredimethylester gefunden<sup>30c)</sup>.

$$k_H/k_D = 6.1$$



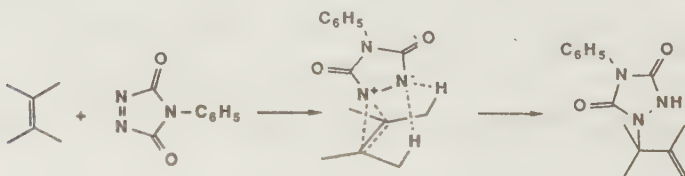
Cheng et al.<sup>31)</sup>, sowie Orfanopoulos et al.<sup>32)</sup> untersuchten den KIE der En-Reaktion von Derivaten des Triazolindion

(TAD) mit Tetramethylethylen- $d_6$ -Isomeren und deuterierten Butenen.

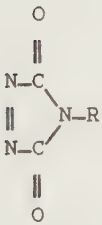
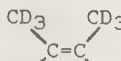
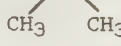
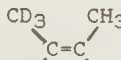
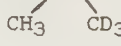
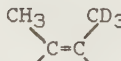
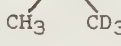
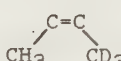
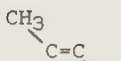
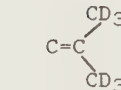
Die KIE's für die Reaktionen mit den cis-Verbindungen sind sehr viel größer als die KIE's für die anderen Verbindungen, und sie sind mit die größten, die für En-Reaktionen bislang gemessen wurden (Tab.1.8.2.) .

Für eine konzertierte Reaktion sollte der Effekt für alle sechs Reaktionen etwa gleich groß sein.

Die Ergebnisse werden mit der Ausbildung einer Azirinimid - ähnlichen Zwischenstufe interpretiert:



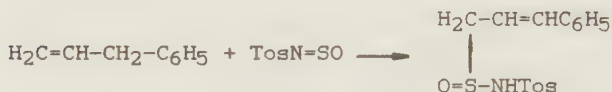
Tab.1.8.2.: Isotopeneffekte der En-Reaktionen von Triazolindon-Derivaten mit Tetramethylen-d<sub>6</sub>-Isomeren und deuterierten Butenen<sup>31,32</sup>).

| Enophil                                                                           | R                             | En                                                                                  | k <sub>H</sub> /k <sub>D</sub> | Lit. |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------|
|  | CH <sub>3</sub>               |    | 1.08 ± 0.1                     | 31   |
|                                                                                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |    | 1.1                            |      |
|                                                                                   | CH <sub>3</sub>               |    | 3.8 ± 0.2                      | 31   |
|                                                                                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |    | 3.7                            |      |
|                                                                                   | CH <sub>3</sub>               |    | 5.7                            | 31   |
|                                                                                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |    | 5.6                            |      |
|                                                                                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |                                                                                     | 5.36                           | 32   |
|                                                                                   |                               |    |                                |      |
|                                                                                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |    | 1.29                           | 32   |
|                                                                                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  | 1.25                           |      |

Ein größerer KIE tritt jeweils nur auf, wenn H-Methyl und D-Methyl in cis-Konfiguration stehen. In der trans-Konfiguration ist der Effekt klein. Man nimmt an, daß die Aziridinimid-Komplexbildung geschwindigkeitsbestimmend ist. Die von Orfanopoulos gemessenen Effekte sind bei -40°C und -5°C

gleich groß, sodaß hier offenbar keine Temperaturabhängigkeit des KIE's anzunehmen ist.

Von Starflinger, Kresze und Huss wurden durch Versuche zum KIE eine Reihe von Enophilen mit zum Teil stark abweichendem Verhalten gefunden<sup>33</sup>). Am System:



wurden bei 20°C ein intramolekularer KIE

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.86 \pm 0.0002 ,$$

sowie ein intermolekularer Effekt

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.77 \pm 0.15 \quad \text{gefunden.}$$

In diesem System ist die H-Übertragung geschwindigkeitsbestimmend.

Unter Verwendung von N[(Nonafluorobutyl)sulfonyl]chloral,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}=\text{CHCCl}_3$ ,

als Enophil ergibt sich ein anderes Bild :

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} (\text{intra}) = 2.65 \pm 0.6$$

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} (\text{inter}) = 1.12 \pm 0.15$$

Hier scheint die Wasserstoffübertragung nicht geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Weitere Untersuchungen wurden mit Methylindan, 1-(Dideuteriomethylen)-2,2-dideuterioindan und verschiedenen Enophilen gemacht, wobei weitere intermolekulare KIE's gefunden wurden ( Tab.1.8.2. ).

Im Fall, wo sowohl ein intra- als auch ein intermolekularer Effekt beobachtbar ist, findet die H-Übertragung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt statt. In den Fällen, wo der intermolekulare Effekt fehlt, ist der Wasserstoffübertra-

gungsschritt offenbar schnell. Die Geschwindigkeit wird durch eine Komplexbildung oder die Bindungsbildung im ersten Schritt bestimmt. Man findet in diesen Fällen intramolekulare Effekte.

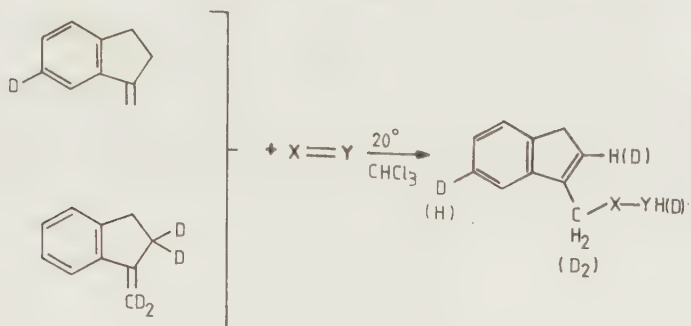


Abb.1.8.1.: Reaktion von Methylindan mit Enophilen

Tab.1.8.3.: Intermolekulare KIE's im Methylindansystem bei  $20^\circ C$  in  $CH_2Cl_2$  <sup>33)</sup>.

| $X = Y$          | KIE            |
|------------------|----------------|
| TosN = SO        | $2.45 \pm 0.5$ |
| $C_6F_5N = O$    | $1.03 \pm 0.1$ |
|                  | $1.02 \pm 0.1$ |
| TosN = $CHCCL_3$ | $1.05 \pm 0.1$ |

In zunehmenden Maße finden jetzt auch Untersuchungen über Temperaturabhängigkeit des KIE's statt. Die Konkurrenzreaktion zwischen H- und D- Transfer kann durch eine modifizierte Arrheniusgleichung (1) beschrieben werden :

$$k_H/k_D = A_H/A_D * e^{- (E_{a-H} - E_{a-D}) / RT} \quad (1)$$

Nach Kwart (14,29) verlaufen Reaktionen, die keine Temperaturabhängigkeit zeigen, über einen Übergangszustand, in dem der H- Transfer- Winkel kleiner als  $180^\circ$  ist, also mit einem nichtlinearen H- Übergang :



Im Gegensatz dazu sollen H- Transferreaktionen, die die aus den unterschiedlichen Nullpunktenergien von C-H und C-D-Bindungen resultierende Gesamtaktivierungsenergie­differenz in Form von Temperaturabhängigkeit zeigen, einen linearen H-Übergang haben (Gl.3). Hierbei ist  $E_a \approx 4.8 \text{ kJ/mol}$ .



Kwart und Brechbiel ermittelten einen temperaturunabhängigen KIE  $k_H/k_D = 2.56$  für die Reaktion von Mesoxalsäureester mit Allylbenzol.

McLennan und Gill berechneten den primären KIE für [1,5] sigmatrope H-Übertragung<sup>3)</sup>. Viele Modellrechnungen von eduktähnlichen bis produktähnlichen Übergangszuständen lassen sie schließen: Ein gewinkelter Übergangszustand sollte nicht mit Temperaturabhängigkeit des KIE zu assoziieren sein. Vielmehr sollte es immer eine Temperaturabhängigkeit geben. Bei gewinkelten Übergängen kann unter Umständen die Aktivierungsenergie­differenz  $E_a$  so gering werden, daß bei erhöhten Reaktionstemperaturen ein scheinbar temperaturunabhängiger

KIE resultiert. Auch sollte es möglich sein, daß Nebenreaktionen, die nicht berücksichtigt werden, das Versuchsergebnis in gleicher Weise verfälschen.

#### 1.9. Unterscheidung zwischen Übergangszustand und Zwischenstufe

Von Loncharich und Houk <sup>34)</sup> wurden vor kurzem die Übergangszustände der En-Reaktionen von Ethylen und Propen sowie Formaldehyd und Propen mit Ab Initio - Methoden berechnet. Ausgehend von der Annahme eines pericyclischen Reaktionsverlaufs ergeben sich für die Übergangszustände Envelope - Konformationen mit H - Übertragungswinkeln von 156 bzw. 154°. Diese Werte entsprechen einer fast linearen H - Übertragung. Der Wasserstoff ist dabei etwas weniger als halb übertragen. Die sich bildende C-C-Bindung hat mit 2.11 Å etwa die gleiche Größe wie entsprechende Abstände in Diels-Alder-Reaktionen, die teilweise gebrochenen und teilweise gebildeten C-H-Bindungen ( 1.349 bzw. 1.447 Å ) haben ähnliche Größe wie entsprechende Abstände bei 1,5-H-Übertragungen.



Abb. 1.9.1.: Struktur des Übergangszustands der En - Reaktion von Ethylen und Propen.<sup>34)</sup>

Im Gegensatz dazu ist der Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion wannenförmig, und der der [1,5] sigmatropen Umlagerung besteht aus einem planaren Kohlenstoffgerüst mit suprafacialer Anordnung der H-Atome.

Der Reaktionsmechanismus der En-Reaktion, schrittweise - konzentriert - synchron, ist möglicherweise von Fall zu Fall anders gelagert, zumal die Bildung des allylischen H-Atoms und die einleitende Abstraktion eines allylischen H-Atoms zwei mechanistische Extreme sind, die das Gebiet der konzentrierten En-Reaktionen abgrenzen (Abb.1.9.2.).

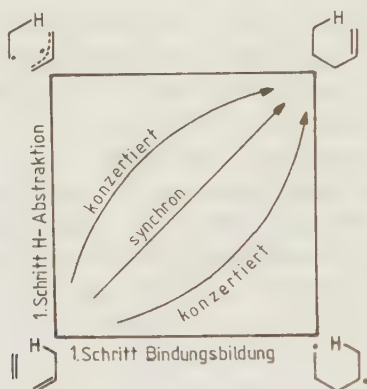


Abb.1.9.2.: Potentialhyperfläche für En-Reaktionen nach O'Ferral<sup>28)</sup> und Jencks<sup>35)</sup>

Dewar führte aus, daß Reaktionen mit Bindungsbildung und Bindungslösung von zwei oder mehr Bindungen nur dann in einem synchronen Prozess stattfinden sollten, wenn es keine anderen stufenweisen oder konzentrierten Reaktionsmöglichkeiten gibt<sup>36)</sup>. Die Aktivierungsenergie sollte für einen Synchronmechanismus etwa doppelt so groß sein, wie die einer analogen Reaktion mit nur einer Bindungsbildung. Im Regelfall verläuft eine Reaktion also einfacher über zwei untergeordnete Reaktionsschritte. Hat z.B. eine Zwischenstufe eine hohe potentielle Energie, braucht die weitere Umwandlung zum Produkt nurmehr eine verhältnismäßig geringe Aktivierungsenergie  $E_A$  (Abb.1.9.3.a). Die aufzuwendende Energie für die Gesamtreaktion wird gleich sein mit der Aktivierungsenergie zu der

höher liegenden Stufe.

Im Fall, wo die Zwischenstufe so instabil ist, daß die Umwandlung ohne weitere Aktivierung erfolgt, wird die Reaktion konzertiert, und findet in einem einzelnen kinetischen Schritt statt (Abb.1.9.3.b). Die dritte Möglichkeit bezieht sich auf den Fall, wo die Zwischenstufe sich ohne weitere Aktivierung sowohl zum Produkt wie zum Edukt umwandeln kann. Die Zwischenstufe wird zum Übergangszustand für die Gesamtreaktion (Abb.1.9.3.c)

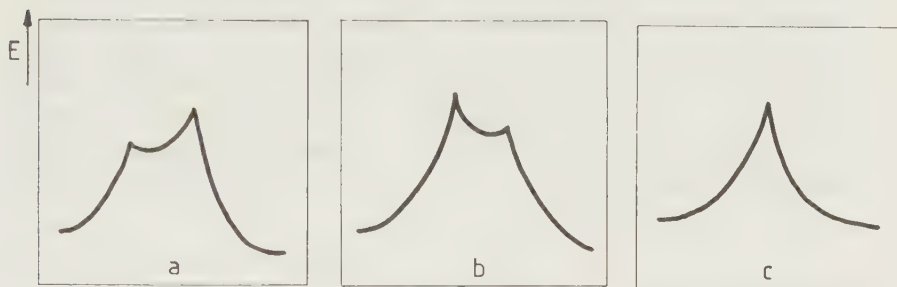


Abb.1.9.3.: Reaktionsdiagramme für a) schrittweise, b) konzertierte, c) synchrone "Zweibindungsreaktionen".

Dewar sagt jedoch, daß En-Reaktionen, die eine Wasserstoffübertragung beinhalten, zu Synchronmechanismen tendieren, denn es kann eine aromatische Stabilisierung des Übergangszustandes angenommen werden. Der Wasserstoff bildet dabei eine Dreizentrenbindung.

#### 1.10. Zielsetzung

Aufbaureaktionen durch C-C-Verknüpfungen sind nach wie vor von wesentlichem Interesse in der Organischen Chemie. Die En-Reaktion bietet dazu Möglichkeiten, die noch längst nicht alle erkannt und erforscht sind. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis dieser Reaktion liefern. Mit

der modernen Kapillar - Gaschromatographie gibt es seit wenigen Jahren eine sehr genaue analytische Methode zur quantitativen Beobachtung von Reaktionen.

Folgende Punkte sollten untersucht werden :

- Zur Frage der Regioselektivität gibt es bislang nur wenige Beobachtungen. Der Einfluß von Substituenten am Enophil wurde noch nicht untersucht.

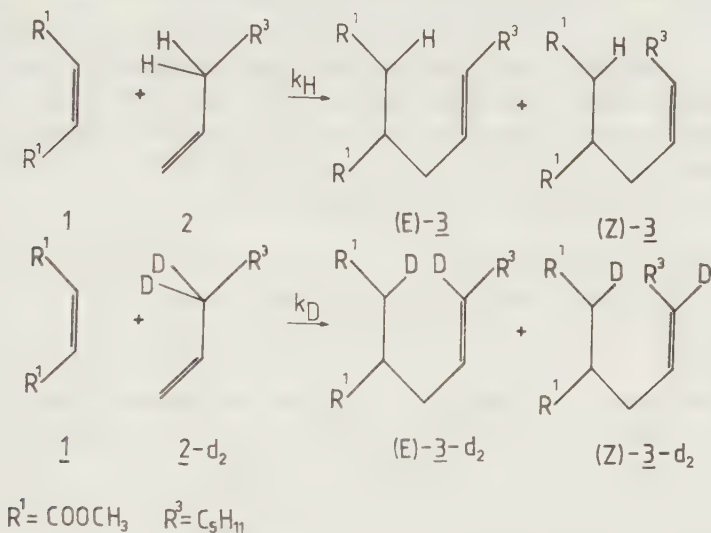
- Die Bildung von E- und Z- Addukten wurde bisher nur wenig beachtet. Es gibt zum Teil widersprüchliche Beobachtungen.

- Einige Isotopeneffekte bei En - Reaktionen wurden gemessen, jedoch wurden dabei meistens H - Übertragungen auf Heteroatome beobachtet. Die Frage der Temperaturabhängigkeit des KIE wurde erst in zwei Arbeiten ( mit widersprüchlichem Resultat ) behandelt. Gerade die Untersuchung von Temperaturabhängigkeiten eröffnet bessere Verständnismöglichkeiten von Reaktionsmechanismen.

## 2.1. Der kinetische Isotopeneffekt der Wasserstoffübertragung bei der En-Reaktion von Maleinsäuredimethylester und 1-Octen

### 2.1.1. Kinetischer Isotopeneffekt durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

Der intermolekulare kinetische Isotopeneffekt ( KIE ) ist die Summe aller Einzeleffekte und ergibt sich aus den Reaktionen:



Die Reaktionsgeschwindigkeit der En-Reaktion mit einer H-Übertragung ist gegeben durch :

$$d[\text{A}_H]/dt = k_H [\text{MDE}] [\text{Octen}_H] \quad (2)$$

( Erläuterungen weiter unten )

Die Reaktionsgeschwindigkeit eines an C3 vollständig deuterierten 1-Octen ist gegeben durch :

$$d[\text{A}_D]/dt = k_D [\text{MDE}] [\text{Octen}_D] \quad (3)$$

Die Adduktbildung bei Verwendung eines 1-Octens mit teilweiser oder unvollständiger Deuterierung an C3 ist :

$$d([A_D] + [A_H])/dt = k_H[MDE][Octen'_H] + k_D[MDE][Octen'_D] \quad (4)$$

Für den kinetischen Vergleich der Reaktionen von 1-Octen mit unvollständig deuteriertem [3,3-D<sub>2</sub>] 1-Octen ergibt sich :

$$\frac{d[A_H]}{d[A_D]} = \frac{k_H [Octen_H]}{k_H [Octen'_H] + k_D [Octen'_D]} \quad (5)$$

Setzt man die erhaltenen Produktmengen aus Reaktion mit un-deuteriertem 1-Octen und aus Reaktion mit nicht vollständig deuteriertem [3,3-D<sub>2</sub>] 1-Octen ins Verhältnis, bekommt man den Meßwert k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub> .

Bei kleinen Umsätzen gilt näherungsweise :

$$k_1/k_2 = [A_H]/[A_D] + [A_H] \quad (6)$$

$$\frac{[A_H]}{[A_D] + [A_H]} = \frac{k_H [Octen_H]}{k_H \cdot x \cdot [Octen'_H] + k_D \cdot y \cdot [Octen'_D]} \quad (7)$$

Bei der Verhältnisbildung der Produkte, resultierend aus zwei gleichkonzentrierten Eduktlösungen , [Octen<sub>H</sub>]=[Octen<sub>D</sub>] , gilt :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_H}{x k_H + y k_D} \quad (8)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{x k_H + y k_D}{k_H} = x + y \frac{k_D}{k_H} \quad (9)$$

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{y}{(k_2 / k_1) - x} \quad (10)$$

|                     |                                                  |
|---------------------|--------------------------------------------------|
| $A_H$               | : Addukt durch H-Übertragung                     |
| $A_D$               | : Addukt durch D-Übertragung                     |
| MDE                 | : Maleinsäuredimethylester                       |
| Octen <sub>H</sub>  | : undeutertes 1-Octen                            |
| Octen <sub>D</sub>  | : vollständig an C3 deuteriertes 1-Octen         |
| Octen' <sub>H</sub> | : H-Anteil im unvollständig deuterierten 1-Octen |
| Octen' <sub>D</sub> | : D-Anteil im unvollständig deuterierten 1-Octen |
| y                   | : Deuterierungsgrad, 1 = 100%                    |
| x                   | = 1-y                                            |

Für die Messungen wurden zwei gleichkonzentrierte Eduktlösungen eingewogen. Neben Maleinsäuredimethylester enthielt die erste 1-Octen, die andere ein an C3-Position zu 92.7% deuteriertes 1-Octen.

Die Eduktlösungen wurden unter identischen Bedingungen in Glasampullen eingeschmolzen, und parallel im Thermostaten umgesetzt. Die Produkte wurden gaschromatographisch analysiert. Die Produktmengen ergaben sich durch Berechnung mittels inneren Standards<sup>37,38</sup>). Die Isotopeneffekte wurden durch Einsetzen des Produktverhältnisses aus zwei parallel verlaufenden Messungen in Gl.(10) erhalten.

Bei der gaschromatographischen Auswertung zeigte sich, daß in den deuterierten Addukten wie in den undeuterten Addukten die gleichen E/Z-Verhältnisse vorliegen, Für die Berechnungen wurden die Summen aus den beiden Stereoisomeren betrachtet.

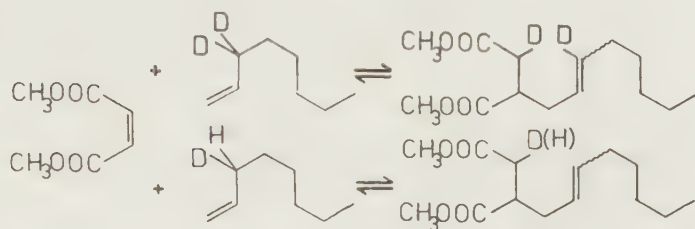
Es wurden folgende Gesamtisotopeneffekte gefunden:

Tab.2.1.1.1.: Isotopeneffekte der En-Reaktion von Maleinsäure-  
 dimethylester und 1-Hepten.

| T                  |   | $k_H/k_D$ |
|--------------------|---|-----------|
| 453 K              | : | 2.15      |
| 473 K              | : | 2.03      |
| 493 K              | : | 2.17      |
| 513 K              | : | 1.95      |
| 533 K              | : | 1.99      |
| 553 K              | : | 2.04      |
| Mittelwert         | : | 2.06      |
| Standardabweichung | : | 0.09      |

### 2.1.2. Massenspektrometrische Messung des KIE

Bei der Reaktion von an C3-Position zu 92.7 % deuteriertem 1-Octen mit Maleinsäuredimethylester ergeben sich hauptsächlich die folgenden beiden Reaktionen :



Auf polaren Kapillaren werden die beiden stereoisomeren Produkte (E,Z)-2-Octenylbernsteinsäuredimethylester nicht getrennt. Bei der GC-MS-Kopplung ergeben sich durch Mittelung von durchschnittlich jeweils 30 Einzelspektren Mischspektren beider Verbindungen. E - und Z - Form unterscheiden sich massenspektrometrisch ohnehin nur geringfügig voneinander und bilden sich im Verhältnis 6.3 : 1 (Vergleiche Kap.2.2.). Durch Übertragung von D- und H - Atomen ergeben sich unterschiedliche Deuterierungspositionen in den Addukten.

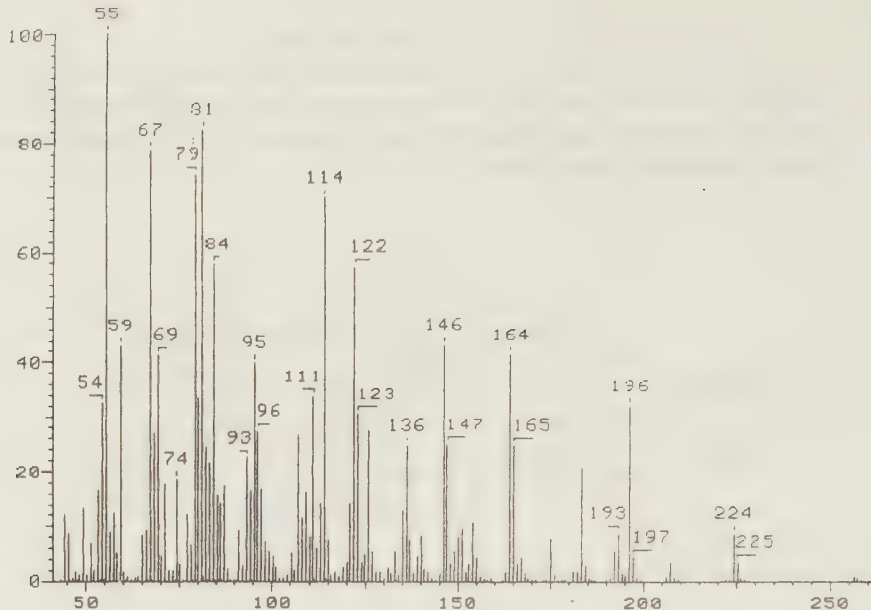


Abb. 2.1.2.1.: Massenspektrum des E,Z - Gemisches  
2-Octenylbernsteinsäuredimethylster ( undeutert ).

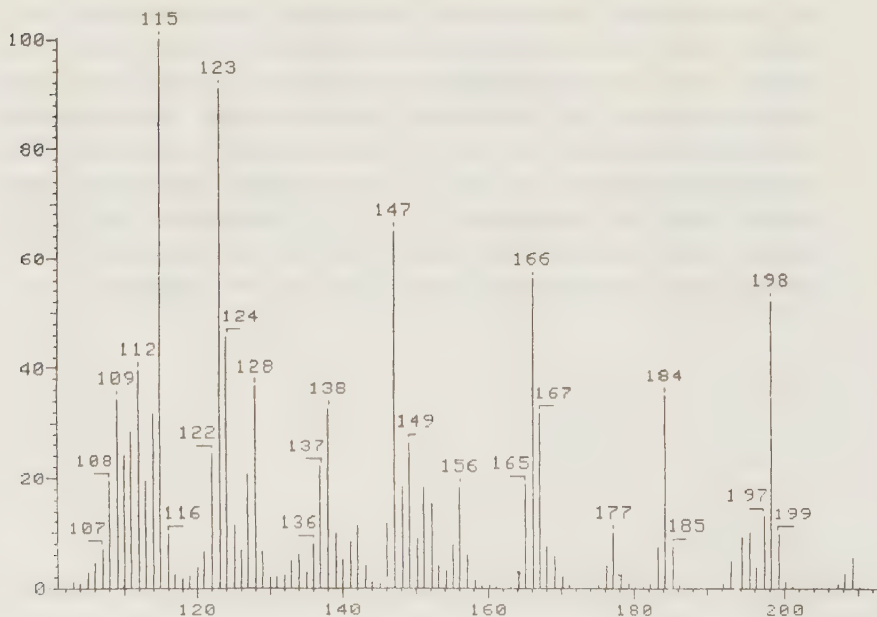


Abb. 2.1.2.2.: Ausschnitt des Massenspektrums von [D<sub>2</sub>] 2-Octenylbernsteinsäuredimethylester (E/Z-Isomerengemisch).

Abbildung 2.1.2.2. zeigt den Ausschnitt mit den wichtigen Fragmenten des über den gesamten GC-Addukt-Peak gemittelten Massenspektrums. Der Molpeak ist für das dideuterierte Addukt bei m/e 258. Anhand des Vergleichsspektrums für das undeuterte E/Z-Adduktgemisch (Abb.2.1.2.1.) erkennt man folgende Fragmentierungen:

Tab.2.1.2.1.: Massenspektrometrische Fragmentierung der undeuterten und deuterten Addukte der En-Reaktion von Maleinsäuredimethylester und 1-Octen.

|                                                                                                                                                                                                              | m/e im<br>undeuterten Addukt | m/e im<br>deuterten Addukt |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| M+.                                                                                                                                                                                                          | 256                          | 258                        |
| - HOCH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | 224                          | 226                        |
| - CH <sub>3</sub> -O-CO-H                                                                                                                                                                                    | 196                          | 198                        |
| - CH <sub>3</sub> O-CO-CH <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 183                          | 184                        |
| 2-Octenyl                                                                                                                                                                                                    | 111                          | 112                        |
| $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3\text{OOC} \quad \text{H(D)} \\  \quad \diagdown \quad \diagup \\  \quad \text{C} \\  \quad \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_3\text{OOC} \quad \text{H}  \end{array}  $ | 146                          | 147                        |
| ( entsteht durch Abspaltung von 2-Octenyl und anschließender H-Abstraktion)                                                                                                                                  |                              |                            |
| m/e 146 - HOCH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                  | 114                          | 115                        |

Hierbei eignen sich die Peakintensitäten m/e 146 und 147 besonders zur Bestimmung des Isotopeneffekts.

m/e 146 entsteht durch die Abspaltung des Alkenylrestes von jenem Addukt, welches durch En-Reaktion mit H-Übertragung gebildet wurde. m/e 147 entsteht durch die Abspaltung des

Alkenylrestes von jenem Addukt, welches durch En-Reaktion mit D-Übertragung gebildet wurde.

Zunächst war eine Korrektur der Peakintensitäten anhand des Vergleichsspektrums der undeutierten Addukte (Abb.2.1.2.1.) erforderlich, da in diesem Spektrum ebenfalls m/e 147 und in geringem Maße m/e 145 auftreten. Durch Iteration wurden "bereinigte" Intensitäten gefunden, die zur Bestimmung des KIE benutzt werden können.

Das Verhältnis der Produkte ist gegeben durch :

$$\frac{d[H]}{d[D]} = \frac{k_H \cdot y}{k_D \cdot x} = \frac{I_{146}}{I_{147}} \quad (11)$$

( Erläuterungen weiter unten )

Das bei kleinen Umsätzen gefundene Produktverhältnis entspricht dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten :

$$\frac{k_H}{k_D} = z \cdot \frac{I_{146}}{I_{147}} \quad (12)$$

- d[H] : Konzentration Produkt durch H-Transfer
- d[D] : Konzentration Produkt durch D-Transfer
- I<sub>146</sub> : Korrigierte Intensität des Peaks m/e 146, Maß für H-Transfer
- I<sub>147</sub> : Korrigierte Intensität des Peaks m/e 147, Maß für D-Transfer
- x : Deuterierungsgrad an C3 , 1 = 100 %
- y = 1 - x
- z = x/y ; Bei Deuterierungsgrad 0.927 ist z = 12.7

Von den Produktlösungen, entstanden bei den Reaktionstemperaturen 180,200,220,240,260,280 °C, konnten durch GC-MS Massenspektren erhalten werden. Dabei wurden die jeweils 20 - 30 Einzelspektren des Produktpeaks gemittelt.

Durch Auswertung nach Gl. 12 erhält man folgende Ergebnisse :

Tab.2.1.2.2.: Massenspektroskopisch ermittelte Isotopeneffekte (Gesamtisotopeneffekte) für die Reaktion von [3,3-D<sub>2</sub>] 1-Octen mit Maleinsäuredimethylester)

| T [K]              | I <sub>146</sub> /I <sub>147</sub> | k <sub>H</sub> /k <sub>D</sub> |
|--------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 473                | 0.1752                             | 2.22                           |
| 493                | 0.1805                             | 2.29                           |
| 513                | 0.1594                             | 2.03                           |
| 533                | 0.1582                             | 2.01                           |
| 553                | 0.1601                             | 2.03                           |
| Mittelwert         |                                    | 2.1                            |
| Standardabweichung |                                    | 0.1                            |

### 2.1.3. Diskussion der Ergebnisse

Abgesehen von einem Versuch von Foote und Mazur wurden bislang nur Isotopeneffekte in En - Reaktionen untersucht, bei denen Heteroatome direkt beteiligt waren<sup>30b)</sup>.

Zudem gewinnt die Frage der Temperaturabhängigkeit des KIE erst in letzter Zeit an Interesse. Daher gibt es zu dieser Fragestellung erst wenig Ergebnisse.

Der KIE wurde durch zwei unterschiedliche Methoden ermittelt. Einerseits wurden die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt, andererseits wurde der KIE massenspektrometrisch in den Produkten einer inneren Konkurrenzreaktion gefunden. Aus beiden Versuchen resultieren identische Versuchsergebnisse :

Der KIE für die Gesamtreaktion, beinhaltend sowohl den primären Isotopeneffekt wie auch sekundäre Effekte, beträgt:

$$k_H/k_D = 2.1 \pm 0.1 .$$

Der KIE ist nicht abhängig von der Reaktionstemperatur im untersuchten Rahmen 180 - 280°C. Dieses Ergebnis stimmt mit Kwarts Ergebnis überein <sup>14)</sup>.

Der KIE zur Bildung der E- und Z-Addukte ist gleich, denn in den deuterierten Addukten finden sich die gleichen E/Z - Stereoisomerenverhältnisse wie in den undeuterierten Addukten.

Der gefundene Wert  $k_H/k_D = 2.1$  ist zwar einer der kleinsten, die bislang für E<sub>n</sub> - Reaktionen gefunden wurden, aber dennoch in der gleichen Größenordnung der KIE's vieler anderer E<sub>n</sub> - Reaktionen. Typische Werte der KIE's liegen zwischen 2 und 3. Nur wenige Versuche ergaben deutlich größere Werte.

Kwart entdeckte eine Reihe von Reaktionen mit Wasserstoffübertragung, welche einen temperaturunabhängigen KIE zeigen. Für diese postulierte er einen gewinkelten von H - Transfer. Andere Reaktionen, die einen temperaturabhängigen KIE zeigen sollen mit linearem H-Übergang verlaufen. Daraus schloß Kwart, die Temperaturabhängigkeit stehe im Zusammenhang mit der Geometrie des Übergangszustandes. Er entwickelte daraus ein neues Modell für den Reaktionsmechanismus der E<sub>n</sub> - Reaktion von Mesoxalsäureester mit Allylbenzol mit einem Übertragungswinkel deutlich kleiner als 180°.

Diese Folgerungen stehen in deutlichem Widerspruch zu Houks Ergebnissen der Ab Initio - Berechnungen. Für eine pericyclische E<sub>n</sub> - Reaktion wurde ein fast linearer H - Übergang gefunden, in dem das H-Atom etwas weniger als halb übertragen ist<sup>34)</sup>.

Die Konkurrenzkinetik der Reaktionen mit H - und D - Transfer wird bestimmt durch :

1. eine höhere Aktivierungsenergie für die D - Übertragung, resultierend aus unterschiedlichen Nullpunktsenergie - Übergangszustand - Differenzen. Es können Differenzen der Aktivierungsenergien bis zu 4.8 kJ/mol, entsprechend der niedrigeren Nullpunktsenergie der C - D - Bindung, zum Tragen kom-

men<sup>39,40)</sup>. Es resultiert dann ein maximaler KIE, der bei 298 K etwa die Größe 7 - 8 hat.

Wenn in den Übergangszuständen restliche Nullpunktsenergie-differenz vorhanden ist, etwa bei asymmetrischen Über-gangszuständen, kann ein kleinerer KIE resultieren<sup>39b,40)</sup>.

2. Der KIE wird bestimmt durch einen um den Faktor 0.71 kleineren präexponentiellen (A)-Faktor für die D - Über-tragung, entsprechend dem Verhältnis der Schwingungsfrequen-zen von C-H - und C-D - Bindungen 1.4 : 1 <sup>39b,40)</sup>.

Nach McLennan und Gill<sup>3,41)</sup> sollten einstufige Reaktionen, zu denen die konzertierte En-Reaktion gehören würde, immer tem-peraturabhängige KIE's zeigen.

Modellrechnungen am Beispiel der 1,5-sigmatropen H-Umlagerung mit Variation des Übertragungswinkels und der Bindungs-ordnungen zeigen : In jedem berechneten Fall ist der primäre KIE temperaturabhängig. Der KIE wird hiernach größtenteils von den Differenzen der Nullpunktsenergien kontrolliert und ist nicht wesentlich auf den entropischen Effekt  $A_H/A_D$  zu-rückzuführen.

Eine Temperaturunabhängigkeit kann andererseits auftreten, wenn schrittweise Reaktionen vorliegen, oder nur kleine Akti-vierungsenergie-differenzen auftreten.

Zwei mechanistische Alternativen müssen daher in Hinblick auf die hier gemessenen Isotopeneffekte diskutiert werden:

- Einstufiger konzertierte-pericyclischer Reaktionsverlauf,
- Reaktionsverlauf über diradikalische Zwischenstufen.

Eine einstufige, pericyclische En-Reaktion sollte für Hin- und Rückreaktion eine Temperaturabhängigkeit des KIE zeigen, wobei in beiden Reaktionsrichtungen die gleichen entropischen und energetischen Effekte beobachtbar sein sollten. Durch die Berechnungen von Houk <sup>34)</sup> wird gezeigt, daß in einer pericyc-lischen En - Reaktion ein fast symmetrischer, linearer H - Transfer gegeben ist. Es sollte danach ein temperaturabhängiger, großer KIE resultieren, denn die Unterschiede in den Nullpunktsenergien zwischen C-H - und C-D - Bindung sollten sich fast vollständig auswirken können.

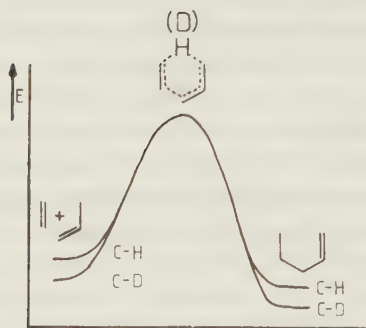


Abb.2.1.3.1.: Einstufiger Reaktionsverlauf der En-Reaktion.

Der Gesamteisotopeneffekt der En - Reaktion kann sich im Falle eines schrittweisen Verlaufs ( Abb.2.1.3.2.) aus mehreren Einzeleffekten zusammensetzen.

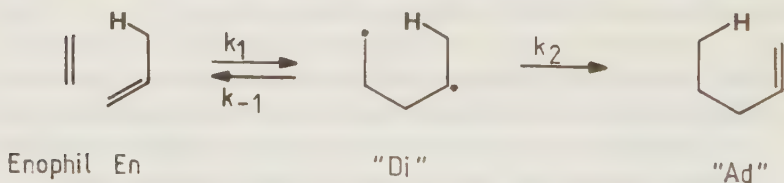


Abb.2.1.3.2.: Einzelreaktionen im Falle einer schrittweisen En-Reaktion.

Die beiden Einzelreaktionen kann man kombiniert in einem Reaktionsdiagramm darstellen (Abb.2.1.3.3.).

Der erste Reaktionsschritt ist dabei die C-C-Bindungsbildung. Auf diese Reaktion sollte nur ein kleiner sekundärer Isotopeneffekt wirken.

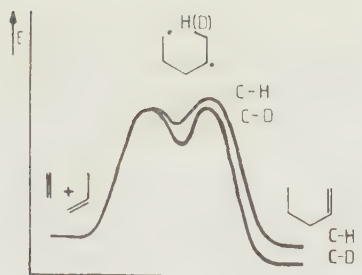


Abb.2.1.3.3.: Reaktionsverlauf der En-Reaktion über eine diradikalische Zwischenstufe.

Für das Auftreten von sekundären KIE's werden folgende Effekte verantwortlich gemacht.

- Umhybridisierung
- Hyperkonjugation
- Sterische Effekte

Folgende Beispiele:

Achmatowicz et al.<sup>21b)</sup> bestimmten den primären und sekundären KIE durch die Reaktionen von Mesoxalsäureester mit 1-Hepten, [3-D<sub>1</sub>] 1-Hepten und [3,3-D<sub>2</sub>] 1-Hepten. Ein primärer KIE,  $k_H/k_D = 2.16 \pm 0.08$ , sowie ein kleiner sekundärer KIE,  $k_H/k_D = 1.05 \pm 0.04$ , im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt konnten ermittelt werden.

$\beta$  - Sekundäre Isotopeneffekte wurden vielfach für Solvolysereaktionen gemessen<sup>25,42,43)</sup>. Z.B. fand Shiner<sup>44)</sup> für die Solvolysereaktion von tert-Amylchlorid einen  $\beta$  - sekundären Isotopeneffekt  $k_H/k_D = 1.4$  für eine CD<sub>2</sub> - Gruppe. Die sekundären Effekte sind kumulativ. Durch das Einbringen weiterer  $\beta$  - ständiger CD<sub>3</sub> - Gruppen ist der KIE zu steigern.

$\beta$  - sekundäre KIE's für die Bildung von Alkylradikalen wurden durch Homolyse substituierter Azomethane untersucht.

Seltzer<sup>45)</sup> bestimmte den  $\beta$  - Deuterium - KIE für die Zersetzung von Azobis- $\alpha$ -phenylethan,  $\beta, \beta, \beta$ -d<sub>3</sub> in Hexadecan bei 105°. Der Stabilisierungseffekt des Radikals durch Hyperkonjugation der CD<sub>3</sub> - Gruppe beträgt dabei nur etwa 1/4 der

Carbeniumionstabilisierung.  $k_H/k_D = 1.018 \pm 0.001$  pro D (!). Vergleichbare sekundäre KIE's wurden ebenfalls von Koenig et al.<sup>46,47</sup> für die Zersetzung von Perestern bestimmt. Z.B. wurde gefunden:

$k_H/k_D = 1.12$  für zwei D (  $\text{PhCD}_2\text{CO}_3\text{CMe}_3$  ,  $85^\circ$  in Isooctan )

$k_H/k_D = 1.07$  für zwei D (  $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{CD}_2\text{CO}_3\text{CMe}_3$  ,  $65^\circ$  , Isooctan)

Für die thermische Zersetzung von AIBN( $\text{D}_{12}$ ) wurde ein  $\beta$  - sekundärer KIE,  $k_H/k_D = 1.21 - 1.34$  ( für 12 D ), gefunden<sup>48</sup>).

Zusammenfassend ist die Ursache aller sekundären KIE's in den größeren Kraftkonstanten für die C-D-Bindung in Valenz- und Deformationsschwingungen zu sehen und darin, daß die C-D-Bindung einer Zunahme dieser Kraftkonstanten, etwa bei der Umhybridisierung  $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$ , größeren Widerstand entgegensetzt<sup>26,49</sup>). Allgemein sind sekundäre Isotopeneffekte kleiner als primäre und meistens in der Größenordnung  $k_H/k_D \approx 1.0 - 1.4$  <sup>50</sup>). Für den sekundären KIE aus Radikalstabilisierung durch Hyperkonjugation wird ein kleiner Wert,  $k_H/k_D \approx 1.04$  (für zwei D ) angenommen.

Das 1.4 - Diradikal liegt nach dessen Bildung in einer "Potentialmulde" von ca. 12 - 20 kJ/mol<sup>51</sup>). Zur Weiterreaktion ( oder Rückreaktion ) ist daher eine kleine Potentialbarriere zu überwinden. Das Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis der intramolekularen Disproportionierung  $k_{2H}/k_{2D}$  ist dabei abhängig von

1. den Differenzen der Aktivierungsenergie des zweiten Übergangszustands, die zwischen deuterierten Diradikal und undeuterierten Diradikal wirksam werden können,

2. den Verhältnissen der präexponentiellen A-Faktoren.

Die C-H - Valenzschwingungsfrequenz ist ca. 1.4 mal größer als die C-D - Frequenz, sodaß ein Verhältnis  $A_H/A_D = 1.4$  wirksam werden kann<sup>57</sup>).

Entsprechende Untersuchungen zum KIE der H -Übertragung von Disproportionierungsreaktionen ergaben kleine Isotopeneffekte<sup>52,53</sup>).

Folgende Beispiele:

Watkins und Moser<sup>54</sup>) ermittelten die KIE's  $k_H/k_T$  und  $k_D/k_T$  der Disproportionierungen von  $\text{CTH}_2\text{CH}_2\cdot$  und  $\text{CTD}_2\text{CD}_2\cdot$  bei 63 K. Aus den Versuchsergebnissen kann der Wasserstoff/Deuterium - KIE berechnet werden<sup>55</sup>).  $k_H/k_D \approx 1.6$  .

Auf ähnliche Weise wurde  $k_H/k_D$  für die Disproportionierung von Isopropylradikalen bestimmt<sup>64)</sup>.  $k_H/k_D = 1.2$ .

Boddy und Steacie fanden einen KIE,  $k_H/k_D = 1.41$ , für die Disproportionierung von Ethylradikalen im Temperaturbereich 25 - 150°. Es wird darauf hingewiesen, daß dieses Verhältnis exakt dem Verhältnis der C-H - und C-D - Valenzschwingungsfrequenzen entspricht und somit ein präexponentieller Effekt beobachtet wird<sup>57)</sup>.

Griller und Ingold fanden für die Disproportionierung von tert-Butylradikalen einen temperaturunabhängigen KIE,  $k_H/k_D = 1.41$ <sup>58)</sup>.

Gibian und Corly bestimmten  $k_H/k_D = 1.87$  für die Disproportionierung von PhCHCH<sub>3</sub> und PhCHCD<sub>3</sub> bei 118°<sup>59)</sup>.

McBride<sup>67)</sup> fand einen intramolekularen KIE der Disproportionierung nach der Photolyse von AIBN im Kristall. Da die Reaktionen im Feststoff durchgeführt werden, geht er von einem intramolekularen Effekt aus.  $k_H/k_D = 2.0 \pm 0.2$ .

Nimmt man einen Reaktionsverlauf über eine diradikalische Zwischenstufe (Abb.2.1.3.1.) an, so ist die Adduktbildung von der Diradikalkonzentration abhängig.

$$\frac{d[Ad]}{dt} = k_2 [Di] \quad (13)$$

Die Bedingung für Quasistationarität<sup>61)</sup> lautet :

$$\frac{d[Di]}{dt} = k_1 [En] [Enophil] - k_{-1}[Di] - k_2[Di] = 0 \quad (14)$$

Die Diradikalkonzentration ist gegeben durch :

$$[Di] = \frac{k_1 [En] [Enophil]}{k_{-1} + k_2} \quad (15)$$

Aus Gl.13 und Gl.15 ergibt sich :

$$\frac{d[\text{Ad}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{En}][\text{Enophil}]}{k_{-1} + k_2} \quad (16)$$

Folgende Fälle sind zu unterscheiden :

1.)  $k_2 \gg k_{-1}$

Dieser Grenzfall gibt den Übergang zu konzertierter Reaktion wieder. Es gilt sodann :

$$\frac{d[\text{Ad}]}{dt} = k_1 [\text{En}][\text{Enophil}] \quad (17)$$

In diesem Fall sollte ein kleiner KIE resultieren, da in diesem Fall nur der sekundäre Isotopeneffekt, der sich auf die C-C-Bindung auswirkt, beobachtbar sein sollte.

In die Größenordnung der Versuchsergebnisse gelangt man unter dieser Annahme nicht.

2.) Gilt hingegen  $k_{-1} \gg k_2$ , so ergibt sich :

$$\frac{d[\text{Ad}]}{dt} = k_2 \frac{k_1 [\text{En}][\text{Enophil}]}{k_{-1}} \quad (18)$$

Der KIE wird beschrieben durch :

$$\frac{d[\text{Ad}]_H}{d[\text{Ad}]_D} = \frac{k_{2H} k_{1H} k_{-1D}}{k_{2D} k_{1D} k_{-1H}} = \frac{k_{2H} K_{1H}}{k_{2D} K_{1D}} \quad (19)$$

$K_{1H}/K_{1D}$  ist der Gleichgewichts isotopeneffekt für den ersten Reaktionsschritt und läßt sich berechnen.

Aus der Differenz der C-H bzw. C-D-Valenzschwingungen einer sekundären C-H-Bindung im Alkan ( $\Delta\tilde{\nu} = 837 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>62a)</sup> und der

$\beta$ -C-H-Bindung im n-Butylradikal ( $\Delta\tilde{\nu} = 786 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>62b)</sup> läßt sich mit Gl.20 für zwei  $\beta$ -ständige C-D-Bindungen  $\Delta\Delta E^\circ_{\text{H-D}} = 600 \text{ J/mol}$  berechnen.

$$E^\circ = 1/2 h \tilde{\nu} \quad (20)$$

Mit Gl.21 lassen sich die Gleichgewichts isotopeneffekte für verschiedene Temperaturen berechnen.

$$\ln K_{1\text{H}}/K_{1\text{D}} = \Delta\Delta E^\circ/RT + T\Delta S/RT \quad (21)$$

Die sekundären Gleichgewichts isotopeneffekte haben im Temperaturbereich 453 K - 553 K die Werte :

$$K_{1\text{H}}/K_{1\text{D}} = 1.17 - 1.14$$

Diese Effekte sind ähnlich klein wie die sekundären KIE's (siehe oben).

Mit Gl.19 erhält man für für verschiedene Temperaturen und verschiedene, angenommene Differenzen der H-Übertragungsaktivierungsenergie die in Tab.2.1.3.1 aufgeführten Gesamtisotopeneffekte.

Die intramolekulare Disproportionierung des 1,4-Diradikals ist eine Reaktion mit kleiner Aktivierungsenergie ( ca.12 - 20 kJ/mol ), jedoch großer Reaktionsenthalpie. Mit dem Hammondpostulat liegt ein früher, unsymmetrischer Übergangszustand vor, d.h. das H- bzw. D-Atom wird im Übergangszustand nicht weit von der Position im Diradikal entfernt sein. In unsymmetrischen Übergangszuständen kann restliche H- ( bzw. D- ) Schwingungsenergie vorhanden sein, sodaß nicht die volle Nullpunktsenergiedifferenz als Aktivierungsenergiedifferenz wirksam wird.

Tab.2.1.3.1.: Berechnete Isotopeneffekte in schrittweiser En-Reaktion unter Variation der Reaktionstemperatur und der H,D-Übertragungs -Aktivierungsenergie-differenzen.

| T[K] | $K_1H/K_1D$ | $A_{2H}/A_{2D}$ | $\Delta E_{A,2}$<br>[kJ/mol] | $k_{2H}/k_{2D}$ | $k_H/k_D$<br>gesamt |
|------|-------------|-----------------|------------------------------|-----------------|---------------------|
| 453  | 1.17        | 1.41            | 4.7                          | 4.96            | 5.80                |
| 553  | 1.14        | 1.41            | 4.7                          | 3.95            | 4.50                |
| 453  | 1.17        | 1.41            | 1.0                          | 1.84            | 2.15                |
| 553  | 1.14        | 1.41            | 1.0                          | 1.75            | 2.00                |

Die Tab.2.1.3.1. zeigt, daß Aktivierungsenergie-differenzen in der Größe  $\Delta E_A \approx 1.0$  kJ/mol vorhanden sein müßten, um die gefundenen Isotopeneffekte zu erklären. Die geringe Temperaturabhängigkeit bleibt innerhalb der beobachteten Standardabweichung.

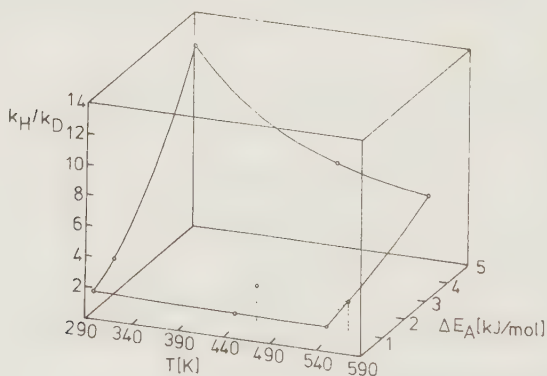
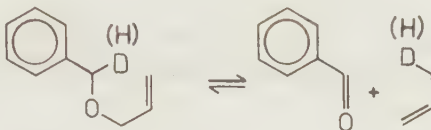


Abb.2.1.3.4.: Abhängigkeit des Gesamtkinetischen Isotopeneffekts einer schrittweisen En-Reaktion von der Reaktionstemperatur und der Differenz der Aktivierungsenergien von H- bzw. D- Übertragung.

Die Rückreaktion ( Retro-En-Reaktion ) sollte einen gleich großen, wenig temperaturabhängigen KIE,  $k_H \text{ Retro}/k_D \text{ Retro} \approx 2.1$  , haben.

Einige Versuchsergebnisse zu Retro - En - Reaktionen zeigen jedoch große, maximale Isotopeneffekte. Z.B.:

1. Kwart et al. untersuchten die KIE's der Thermolyse von Alkyl-Allylethern.



Sie fanden einen "maximalen" temperaturabhängigen KIE für diese Retro-En-Reaktionen und bestimmten die Arrheniusparameter. Es ergaben sich Differenzen der Aktivierungsenergien, die den Differenzen der Nullpunktsenergien entsprechen<sup>63)</sup>.

2. Curtis und Kellom untersuchten den intramolekularen KIE der Esterpyrolyse:

$k_H/k_D = 2.8$  bei 673 K. Dieses Ergebnis entspricht einem "maximalen" KIE  $k_H/k_D = 8.3$  bei 298 K unter Annahme einer Temperaturabhängigkeit<sup>64)</sup>.

3. Eine weitere Esterpyrolyse wurde von Blades und Gilderson untersucht. Sie fanden einen intermolekularen KIE  $k_H/k_D = 2.4$  bei 653 K. Berechnet auf 298 K zeigt sich auch hier der maximale KIE,  $k_H/k_D = 7.0$  <sup>65)</sup>.

Diese drei Beispiele zeigen, daß für die Retro-En-Reaktion eine Temperaturabhängigkeit, bedingt durch die Nullpunktsenergiedifferenzen von 4.8 kJ/mol anzunehmen ist.

Das Versuchsergebnis läßt sich mit der Voraussetzung,  $k_{-1} > k_2$  und  $\Delta E_A \approx 1.0$  kJ/mol am ehesten erklären. In diesen Fall sind KIE's der Größenordnung 2.0 - 2.15 berechenbar. Dieses sind Größen, die im Bereich der gemessenen Ergebnisse liegen. Die Temperaturabhängigkeit, die sich mit diesen Annahmen ergeben sollte, ist gering und in der gleichen Größe der beobachteten Standardabweichungen.

Ein diradikalischer Reaktionsverlauf wie in Abb.2.1.3.2. und Abb.2.1.3.3. ist plausibel. Eine Messung des KIE der Retro-En-Reaktion am gleichen System kann weitere wichtige Informationen ergeben.

## 2.2 Versuche zur E/Z - Stereoselektivität und Regioselektivität

### 2.2.1. Kinetik konkurrierender Reaktionen

Die logarithmierten Arrheniusgleichungen für zwei konkurrierende Reaktionen mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  lauten :

$$\ln k_1 = \ln A_1 - \frac{E_{A1}}{RT} \quad ; \quad \ln k_2 = \ln A_2 - \frac{E_{A2}}{RT} \quad (22)$$

Betrachtet man das Verhältnis  $k_1/k_2$  , ergibt sich :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln A_1 - \frac{E_{A1}}{RT} - \ln A_2 + \frac{E_{A2}}{RT} \quad (23)$$

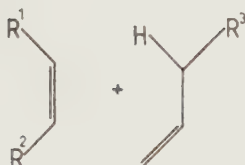
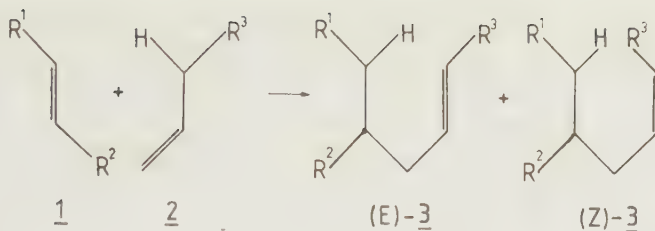
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{A_1}{A_2} + \frac{\Delta E_A}{RT} \quad (24)$$

Durch Auftragen von  $\ln k_1/k_2$  gegen  $1/RT$  erhält man ein Arrheniusdiagramm, wobei der Achsenabschnitt das Verhältnis der präexponentiellen ( A- ) Faktoren und die Steigung die Differenz der Aktivierungsenergien wiedergibt.

### 2.2.2. Allgemeines

Wie vereinzelt berichtet wurde, werden in En-Reaktionen die neuen Doppelbindungen in trans- wie auch in cis-Konfiguration ausgebildet, sodaß im Regelfall ein Gemisch von E,Z-Isomeren zu erwarten ist.

Sind an der Enophildoppelbindung zwei gleiche vicinale Substituenten, ergeben sich zwei En-Addukte, die E- und Z-Isomeren.



Die folgenden Reaktionssysteme wurden verwendet, um die Z,E-Selektivität und deren Temperaturabhängigkeit zu untersuchen.

1-Hexen (  $\text{R}^3 = \text{C}_3\text{H}_7$  ) +

Maleinsäureanhydrid 1a

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$

Maleinsäuredimethylester 1b

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{COOCH}_3$

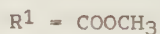
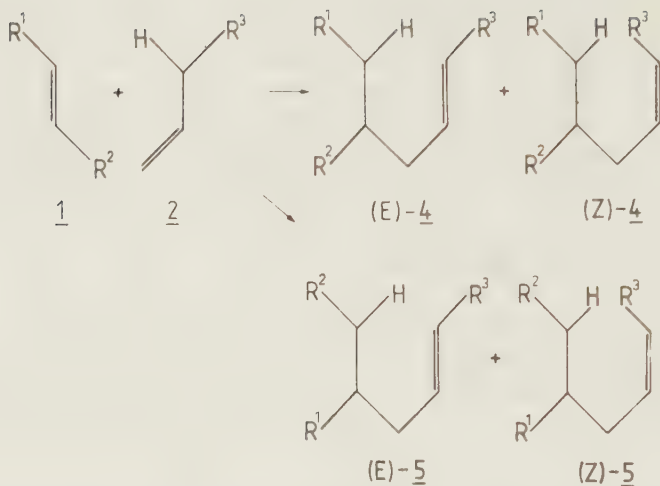
Fumarsäuredimethylester 1c

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{COOCH}_3$

Diese Reaktionen wurden in Glasampullen unter identischen Reaktionsbedingungen im Temperaturbereich 140 - 220° durchgeführt.

Bei Verwendung von Enophilen mit zwei oder mehr unterschiedlichen vicinalen Substituenten an der Doppelbindung und 1-Alkenen als En-Komponente können sich regioisomere Additionsprodukte bilden.

Alder<sup>2)</sup> zeigte bereits durch Versuche mit Acrylester und Propiolsäureester, daß allgemein eher ein Isomerengemisch denn ein einheitliches Produkt entsteht.



Bei Verwendung von Acrylsäuremethylester als Enophil ( $\text{R}^2 = \text{H}$ ) entstehen dabei die "linearen" und "verzweigten" Addukte 4 und 5.

Die linearen und verzweigten Addukte können in der E- und Z-Konfiguration bezüglich der neu gebildeten Doppelbindung entstehen, sodaß bei den meisten Reaktionen dieser Art vier En-Reaktionsprodukte gebildet werden.

Folgende Umsetzungen wurden durchgeführt:

1-Hepten (  $R^3 = C_4H_9$  ) +

|           |                                             |                       |
|-----------|---------------------------------------------|-----------------------|
| <u>1d</u> | Acrylsäuremethylester                       | , $R^2 = H$           |
| <u>1e</u> | Crotonsäuremethylester                      | , $R^2 = CH_3$        |
| <u>1f</u> | trans-Pent(2)ensäuremethylester             | , $R^2 = C_2H_5$      |
| <u>1g</u> | trans-4-Methylpent(2)ensäuremethylester     | , $R^2 = CH(CH_3)_2$  |
| <u>1h</u> | trans-4,4-Dimethylpent(2)ensäuremethylester | , $R^2 = C(CH_3)_3$   |
| <u>1i</u> | Zimtsäuremethylester                        | , $R^2 = C_6H_5$      |
| <u>1j</u> | p-Methylzimtsäuremethylester                | , $R^2 = C_6H_4CH_3$  |
| <u>1k</u> | p-Methoxyzimtsäuremethylester               | , $R^2 = C_6H_4OCH_3$ |
| <u>1l</u> | p-Chlorzimtsäuremethylester                 | , $R^2 = C_6H_4Cl$    |
| <u>1m</u> | Citraconsäureanhydrid                       |                       |

$R^1 = COOCH_3$ .

Die Verwendung von 1d bis 1h zeigt die sterischen Einflüsse verschieden großer Alkylsubstituenten am Enophil auf Reaktivität und Selektivität. Durch die Verwendung von 1i bis 1k sollten die polaren Einflüsse gezeigt werden.

Das Enophil 1m bietet erstmals die Betrachtungsmöglichkeit der Regioselektivität und der Cis - Spezifität an einem cyclischem System.

Im Folgenden werden mit 4 diejenigen Addukte bezeichnet, bei denen eine Bindungsbildung am  $\beta$ -C-Atom des Esters erfolgte, mit 5 werden die Addukte mit Bindungsbildung zum  $\alpha$ -C-Atom bezeichnet.

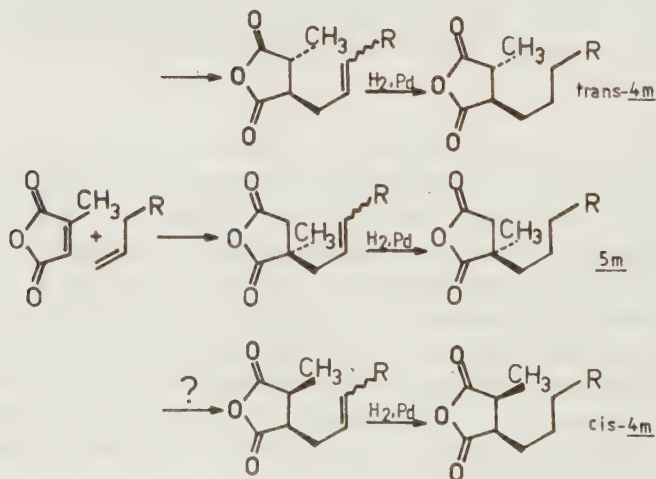
Die Umsetzungen wurden in Glasampullen unter identischen Bedingungen im Temperaturbereich 180-260 °C durchgeführt.

Die einheitliche Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Nur bei Verwendung von Acrylsäuremethylester 1d betrug die Reaktionszeit wegen hoher Reaktivität 1 Stunde. Bei diesen Bedingungen blieben die Umsätze in allen Fällen unter 5%. Unter diesen Bedingungen kann man die im Gaschromatogramm gefundenen Produktverhältnisse den Verhältnissen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gleichsetzen. Die E- und Z- Isomeren konnten nur bei den Acrylsäureester- und Crotonsäureester- und 2-

Pent(2)ensäureaddukten 4d, 5d, 4e, 5e, 4f, 5f gaschromatographisch vollständig getrennt werden. Bei den 4,4-Dimethylpent(2)ensäuremethylester-Addukten 4h, 5h wurden die E- und Z- Isomere nicht vollständig getrennt, konnten aber massenspektrometrisch analysiert und zusammen integriert werden. Bei den Addukten der Umsetzungen i - k war eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Die Adduktgemische wurden daher zunächst hydriert. Anschließend konnten die Regioisomeren gaschromatographisch und massenspektrometrisch identifiziert und Produktverhältnisse bestimmt werden.

Die Versuche mit dem in 1-Hepten unlöslichen Methoxyzimtsäuremethylester ergaben nur geringe Mengen Produkt. Nur bei höheren Reaktionstemperaturen konnten in den hydrierten Adduktgemischen die Regioisomeren massenspektrometrisch identifiziert und gaschromatographisch quantifiziert werden.

Anhand der En - Reaktion von Citraconsäureanhydrid und 1-Hepten wurde die Cis - Spezifität der Addition erstmals an einem cyclischen Enophil untersucht. Als Produkte der En - Reaktion mit anschließender Hydrierung sollten unter strenger Befolgung des Cis - Prinzips nur die Regioisomeren trans-4m, trans-1-Heptyl-2-methylbernsteinsäureanhydrid, und 5m, 1-Heptyl-1-methylbernsteinsäureanhydrid, entstehen.



Die Umsetzungen wurden in Glasampullen ausgeführt. Bei den Reaktionstemperaturen 200 - 220° konnten En - Addukte gaschromatographisch und massenspektrometrisch erkannt werden, bei höheren Reaktionstemperaturen gibt es in zunehmendem Maße Umlagerungsreaktionen, die eine unüberschaubare Produktvielfalt hervorrufen. Bei niedrigerer Temperatur ist die Produktbildung für eine genaue Auswertung zu gering ( die Edukte lösen sich selbst bei höheren Temperaturen nur schlecht in einander ). Es wurden daher nur für die Reaktionstemperaturen 180 und 200° quantitative Auswertungen vorgenommen. Zur besseren Identifizierung und zur Reduzierung der Produktvielfalt wurden die Reaktionsmischungen hydriert. Betrachtungen über E/Z-Stereoselektivität entfallen zwar, andererseits hat man den direkten Vergleich mit den Produktverhältnissen der radikalischen Addition von Alkylradikalen an Citraconsäureanhydrid.

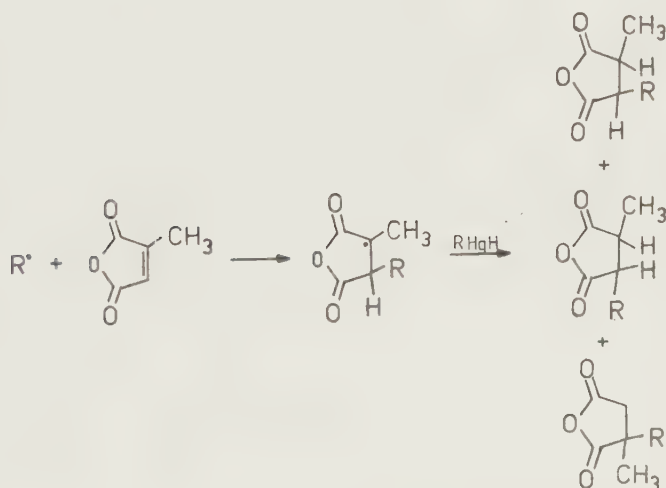
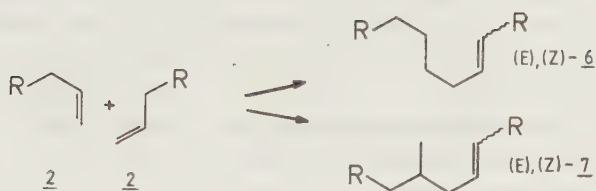


Abb.2.2.2.1.: Radikalische Addition nach der Alkylquecksilbersalzmethode<sup>63)</sup>.

Die radikalische Addition wurde nach der Alkylquecksilbersalzmethode von Giese<sup>66,67)</sup> durchgeführt ( Abb.2.2.2.1.). Die Identifizierung der En - Addukte konnte so ebenfalls erfolgen. Durch diese radikalische Addition entstehen sämtliche denkbaren regio- und diastereomeren Additionsprodukte. Die Konfiguration der hydrierten En - Addukte, die durch Massenspektren nicht eindeutig zu bestimmen war, wurde durch die Identität mit den Radikaladdukten in gaschromatographischem Retentionsverhalten und in den Massenspektren geklärt.

Setzt man die Alkene 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen im Temperaturbereich 180 - 280 °C in Glasampullen, im Hochdruck - Hochtemperaturströmungsreaktor<sup>68,69)</sup> oder im mit Teflon beschichteten Autoklaven um, so findet man im Reaktionsgemisch neben einigen Oligomeren hauptsächlich Dimere. Durch GC-MS-Untersuchungen der Produktlösungen konnten hauptsächlich jeweils fünf Dimerisierungsprodukte erkannt werden. Die Massenspektren von vier der Dimeren aus Reaktionen mit 2a, 2b, 2c legten die in Abb.2.2.2.5. gezeigten En-Produkte (E), (Z)-6a-c ; (E), (Z)- 7a-c nahe. Ebenfalls gaben die Massenspektren der im Gemisch zu cyclischen Phenylboronaten <sup>70,71,72)</sup> und zu Trimethylsiloxy - Derivaten<sup>73)</sup> umgewandelten Dimeren mit ihren charakteristischen Fragmentierungsverhalten Auskunft über die Lagen der Doppelbindungen der Dimeren. Die unabhängige Darstellung der vier 1-Hexen - Dimeren (E)-6a, (Z)-6a, (E)-7a, (Z)-7a auf anderem synthetischem Weg und deren Übereinstimmung mit den 1-Hexendimeren im gaschromatographischen Retentionsverhalten auf Kapillaren unterschiedlicher Polarität, sowie in den Massenspektren, bewies für diesen exemplarischen Fall die Zuordnung eindeutig. Es werden bei diesen Dimerisierungen analog den oben beschriebenen Reaktionen ebenfalls zwei Regioisomere, jeweils in E- und Z- Konfiguration gebildet ( Abb.2.2.2.2.).



|           |                                        |
|-----------|----------------------------------------|
| <u>2a</u> | $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$    |
| <u>2b</u> | $\text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_9$    |
| <u>2c</u> | $\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$ |

Abb.2.2.2.2.: Reaktionsprodukte der Dimerisierungen von 1-Alkenen

Ein fünftes Dimer, welches in allen Fällen als Nebenprodukt gebildet wird, wurde anhand von Vergleichssubstanzen, die auf anderem Weg synthetisiert wurden als 2-Butyl-1-octen unter den 1-Hexen-Dimeren und als 2-Pentyl-1-nonen unter den 1-Hepten-Dimeren identifiziert. Es läuft also ebenfalls folgende Bruttoreaktion ab :



### 2.2.3.: Ergebnisse

Bei den untersuchten Reaktionen der Enophile 1a, 1b, 1c mit 1-Hexen wurden jeweils Z- und E-Addukte gefunden. Die Identifizierung der Stereoisomeren erfolgte massenspektrometrisch und für das Maleinsäureanhydridaddukt 3a  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch.

Die  $^{13}\text{C}$ -spektroskopisch gefundenen Z,E-Verhältnisse entsprechen den gaschromatographischen Ergebnissen.

Im Adduktgemisch 3a wurde ein durchschnittliches E/Z-Verhältnis 4.5 : 1 gefunden.

Die Adduktbildung bei Verwendung von 1b und 1c verläuft selektiver. Die beobachteten E/Z-Verhältnisse liegen hier bei 6.5 : 1. Diese größere Selektivität ist weitgehend unabhängig von der Verwendung von Maleinsäuredimethylester oder Fumarsäuredimethylester als Enophil. Die einzelnen Werte sind der Abb. 2.2.3.1., sowie der Tabelle 2.2.3.1. zu entnehmen. Der Meßwert für das E/Z-Verhältnis der Addukte 3a,  $\text{E/Z} = 4.28 : 1$ , bei  $200^\circ\text{C}$  Reaktionstemperatur liegt in der gleichen Größenordnung wie der von Nahn und Cheng <sup>22)</sup> gefundene Wert für das NMR-spektroskopisch ermittelte Adduktverhältnis,  $\text{E/Z} = 4.55 : 1$ . Als En-Komponente benutzten die Autoren jedoch 1-Decen.

Eine eindeutige Temperaturabhängigkeit ist in allen drei Fällen nicht gegeben, obwohl bei geringer Reaktionstemperatur die Selektivität geringfügig größer zu sein scheint.

Es wird eine im wesentlichen temperaturunabhängige Stereoisomerenbildung gefunden.

Tab.2.2.3.1.:E/Z-Verhältnisse der Addukte für die En-Reaktion von 1-Hexen mit Maleinsäureanhydrid 3a, Maleinsäuredimethylester 3b und Fumarsäuredimethylester 3c.

| T (°C)     | E/Z ( <u>3a</u> ) | E/Z ( <u>3b</u> ) | E/Z ( <u>3c</u> ) |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 140        | 4.71              | 6.54              | 6.52              |
| 150        |                   | 6.19              | 6.66              |
| 160        | 4.48              | 6.44              | 7.04              |
| 170        | 4.68              | 6.48              | 6.68              |
| 180        | 4.68              | 6.44              | 6.88              |
| 190        | 4.38              | 6.44              | 6.76              |
| 200        | 4.28              | 6.34              | 6.56              |
| 210        |                   | 6.11              | 6.43              |
| 220        | 4.28              | 5.94              | 6.49              |
| 230        |                   |                   | 6.29              |
| Mittelwert | 4.5               | 6.32              | 6.63              |
| ±          | 0.2               | 0.2               | 0.2               |

In den Reaktionsgemischen von 4d,5d ; 4e,5e ; 4f,5f konnten die E,Z-Isomere identifiziert werden. Die E,Z-Verhältnisse zeigen eine geringe Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Im Gemisch ist für 4d, das durchschnittliche Verhältnis E/Z  $\approx$  5.2. Für das Regioisomerenpaar 5d ist die Selektivität geringer, E/Z  $\approx$  4.1 .

Andere Verhältnisse ergeben sich durch die Verwendung von Crotonsäuremethylester als Enophilkomponente. Hier macht sich der Einfluß der zusätzlichen  $\beta$  - ständigen Methylgruppe bei der Ausbildung von E,Z-Isomeren bemerkbar. Die Verbindungen E,Z 4e haben hier die geringere Stereoselektivität, E/Z  $\approx$  4.5 . Eine außergewöhnlich hohe Selektivität zeigen dafür die Addukte E,Z 5e mit E/Z  $\approx$  7.6 .

Die einzelnen E/Z- Werte sind Tab.2.2.3.2, 2.2.3.3., 2.2.3.4.

zu entnehmen.

Betrachtet man die Verhältnisse der Summen der Regioisomeren, so erkennt man bei Verwendung der Enophile 1d - 1f eine Begünstigung der Addukte 4, bei denen die Bindungsbildung am  $\beta$ -C-Atom erfolgt, gegenüber den Addukten 5.

Die von Alder<sup>2)</sup> für die Addition von 1-Hepten an Acrylsäuremethylester bei 230 °C Reaktionstemperatur erstmals bestimmte Regioisomerenverteilung von 3 : 1 zugunsten der Isomeren 4 konnte gaschromatographisch genauer bestimmt werden. Das Verhältnis wurde jetzt mit 2.8 : 1 ermittelt.

Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in Verbindung 1e zeigt einen nur sehr geringen Effekt auf die Regioselektivität, betrachtet man die Summen der Regioisomeren. Das Verhältnis der Regioisomeren ist bei Verwendung von Acrylester und Crotonester praktisch gleich.

Das Enophil 1f mit einem Ethylsubstituenten zeigt einen deutlicheren Effekt in Richtung geringere Selektivität.

Die Enophile 1g und 1h bewirken eine "Selektivitätsumkehr", es werden in der Summe die Addukte 5 bevorzugt gebildet. Die neue Bindung wird hier am  $\alpha$ -C-Atom des Esters gebildet. Auffällig ist bei Verwendung von 1g mit  $\text{R}^2$  = Isopropyl, daß eine große Temperaturabhängigkeit der Regioselektivität gefunden wird. Das Verhältnis der Addukte 4h, 5h ist hingegen temperaturunabhängig ( Abb.2.2.3.2. ).

In den Versuchen mit den Enophilen 2d, 2e, 2f, konnten die die E/Z - Stereoisomerenverhältnisse der Addukte bestimmt werden. Betrachtet man die Regioisomerenverhältnisse der E- und Z- Stereoisomeren getrennt, so erkennt man durchaus Effekte der Methylgruppe auf die Regioselektivität. Das Regioisomerenverhältnis der bevorzugten E - Isomere,

(E)-4/(E)-5 zeigt eine deutliche Selektivitätsabnahme zugunsten des Regioisomeren 5 bedingt durch die Einführung des Methylrestes in das Enophil und weitere Abnahme der Selektivität durch  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  ( Abb.2.2.3.3., Abb.2.2.3.4.).

Andererseits wirken sich bei dem Regioisomerenverhältnis (Z)4/(Z)-5 die Substituenteneffekte in umgekehrter Richtung aus. Eine Vergrößerung des Alkylrestes am Enophil bewirkt Selektivitätszunahme zugunsten der Regioisomeren 4

Die Regioisomerenverhältnisse  $\log \frac{4}{5}$  in Abb.2.2.3.2. sind also die Summe verschiedener gegenläufiger Effekte. Im Falle

R = CH<sub>3</sub> wiegen sich selektivitätssteigernde und schwächende Effekte gerade auf, sodaß in der Summe der Stereoisomeren keine Selektivitätsänderung zum Acrylester beobachtet wird. Detaillierte Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen 2.2.3.2. - 2.2.3.6. zu entnehmen.

Tab.2.2.3.2.: Verhältnisse der stereo- und regioisomeren Addukte der En-Reaktion von Acrylsäuremethylester + 1-Hepten.

| T (K)       | <u>Σ4d</u> | (E)- <u>4d</u> | (E)- <u>5d</u> | (E)- <u>4d</u> | (Z)- <u>4d</u> |
|-------------|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|             | <u>Σ5d</u> | (Z)- <u>4d</u> | (Z)- <u>5d</u> | (E)- <u>5d</u> | (Z)- <u>5d</u> |
| 453         | 3.67       | 5.74           | 4.39           | 3.84           | 2.93           |
| 463         | 3.44       | 5.54           | 4.31           | 3.59           | 2.79           |
| 473         | 3.23       | 5.32           | 4.20           | 3.37           | 2.66           |
| 483         | 3.12       | 5.26           | 4.12           | 3.26           | 2.55           |
| 493         | 2.98       | 5.18           | 4.03           | 3.12           | 2.42           |
| 503         | 2.80       | 4.98           | 3.90           | 2.93           | 2.29           |
| 513         | 2.80       | 4.78           | 3.83           | 2.92           | 2.34           |
| 523         | 2.72       | 4.70           | 3.76           | 2.84           | 2.27           |
| Mittelwerte |            | 5.21           | 4.07           |                |                |
|             |            | ±0.36          | ±0.23          |                |                |

Tab.2.2.3.3.: Verhältnisse der stereo- und regioisomeren Addukte der En-Reaktion von Crotonsäuremethylester und 1-Hepten.

| T (K)       | <u><math>\Sigma 4e</math></u> | <u>(E)-4e</u> | <u>(E)-5e</u> | <u>(E)-4e</u> | <u>(Z)-4e</u> |
|-------------|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|             | <u><math>\Sigma 5e</math></u> | <u>(Z)-4e</u> | <u>(Z)-5e</u> | <u>(E)-5e</u> | <u>(Z)-5e</u> |
| 453         | 3.39                          | /             | /             |               |               |
| 463         | 3.38                          | 4.82          | 8.03          | 3.15          | 5.24          |
| 473         | 3.26                          | 4.50          | 7.69          | 3.01          | 5.16          |
| 483         | 3.02                          | 4.81          | 7.30          | 2.84          | 4.31          |
| 493         | 2.88                          | 4.75          | 7.51          | 2.70          | 4.26          |
| 503         | 2.83                          | 4.66          | 7.09          | 2.66          | 4.04          |
| 513         | 2.80                          | 4.74          | 7.13          | 2.64          | 3.96          |
| 523         | 2.43                          | 4.82          | 7.18          | 2.29          | 3.42          |
| Mittelwerte |                               | 4.73          | 7.4           |               |               |
|             |                               | $\pm 0.12$    | $\pm 0.35$    |               |               |

Tab.2.2.3.4.: Verhältnisse der stereo- und regioisomeren Addukte der En-Reaktion von 2-Pentensäuremethylester und 1-Hepten.

| T (K)       | <u><math>\Sigma 4f</math></u> | <u>(E)-4f</u> | <u>(E)-5f</u> | <u>(E)-4f</u> | <u>(Z)-4f</u> |
|-------------|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|             | <u><math>\Sigma 5f</math></u> | <u>(Z)-4f</u> | <u>(Z)-5f</u> | <u>(E)-5f</u> | <u>(Z)-5f</u> |
| 453         | 2.83                          | /             | /             | /             | /             |
| 473         | 2.51                          | 5.16          | 6.56          | 2.43          | 3.02          |
| 483         | 2.41                          | 5.39          | 6.86          | 2.33          | 2.96          |
| 493         | 2.27                          | 5.23          | 6.76          | 2.19          | 2.83          |
| 503         | 2.23                          | 5.33          | 6.96          | 2.15          | 2.80          |
| 513         | 2.19                          | 5.24          | 6.52          | 2.12          | 2.64          |
| 523         | 2.10                          | 5.15          | 6.42          | 2.03          | 2.54          |
| Mittelwerte |                               | 5.25          | 6.68          |               |               |
|             |                               | $\pm 0.10$    | $\pm 0.21$    |               |               |

Tab.2.2.3.5.: Verhältnisse der regioisomeren Produkte der En-Reaktion von 4-Methyl-2-pentensäuremethylester und 1-Hepten.

| T (K) | $\Sigma 4g/\Sigma 5g$ |
|-------|-----------------------|
| 483   | 0.28                  |
| 493   | 0.35                  |
| 503   | 0.42                  |
| 513   | 0.45                  |
| 523   | 0.49                  |

Tab.2.2.3.6.: Verhältnisse der regioisomeren Produkte der En-Reaktion von 4,4-Dimethyl-2-pentensäuredimethylester und 1-Hepten.

| T (K) | $\Sigma 4h/\Sigma 5h$ |
|-------|-----------------------|
| 473   | 0.37                  |
| 483   | 0.35                  |
| 493   | 0.37                  |
| 503   | 0.37                  |
| 513   | 0.36                  |

Mittelwert : 0.36

Die En - Reaktionen, bei denen die Zimtsäuremethylesterderivate 1i, 1j, 1k, 1l eingesetzt wurden, zeigen nur eine vergleichsweise geringe Regioselektivität. Die Gesamt-Regioisomerenverhältnisse 4i/5i der Zimtsäuremethylesteraddukte haben über den untersuchten Temperaturbereich 190 - 260° die Werte 0.95 - 1.25 . ( Siehe Tab. 2.2.3.7.). Das Gesamt-Regioisomerenverhältnis ist temperaturabhängig entsprechend einer Aktivierungsenergiedifferenz von 8.4 kJ/mol. Dabei benötigt bemerkenswerterweise das Addukt 4i die höhere Aktivierungsenergie zur Bildung. Eine isoselektive Temperatur wird hier direkt beobachtet. Sie liegt bei 194° C.

Betrachtet man die Verhältnisse  $\frac{4j}{5j}$  der p - Methylzimtsäuremethylesteraddukte, so zeigt sich hier keine signifikante Temperaturabhängigkeit, jedoch eine geringe Regioselektivität,  $\frac{4j}{5j} = 1.23$  über den Temperaturbereich 180 - 260° ( Siehe Tab.2.2.3.8.).

Die p-Methoxyzimtsäuremethylesteraddukte konnten nur über einen kleinen Reaktionstemperaturbereich beobachtet werden. Das Enophil 1k ist in 1-Hepten schwerlöslich, sodaß die Eduktkonzentration gering war. Die beobachteten Verhältnisse  $\frac{4k}{5k}$  sind temperaturabhängig, soweit es sich bei den wenigen Messpunkten sagen läßt. Das durchschnittliche Verhältnis  $\frac{4k}{5k} = 1.4$  ( Siehe Tab.2.2.3.9.). Die Selektivität entspricht in etwa der zur Bildung von 4j, 5j.

Die regioisomeren Addukte des p-Chlorzimtsäuremethylesters 4l, 5l konnten getrennt und nachgewiesen werden, jedoch setzt ab 220° C in verstärktem Maße eine Folgereaktion unter HCl - Eliminierung zu den Zimtsäuremethylesteraddukten 4i, 5i ein. Es wird gleichzeitig eine deutliche Veränderung des Gesamt - Regioisomerenverhältnisses  $\frac{4l}{5l}$  im Reaktionsgemisch gefunden, sodaß in diesem Fall, bedingt durch komplexe Reaktionswege, viele Effekte für die Unregelmäßigkeiten in der Selektivität verantwortlich zu machen sind ( Siehe Tab.2.2.3.10.).

Die Regioselektivitäten der Zimtsäuremethylesterderivate zeigt Abb.2.2.3.5. Es wird ersichtlich, daß die p-Substituenten der Zimtsäureesterderivate keinen großen Effekt auf Regioselektivität haben. Die  $\frac{4}{5}$ -Verhältnisse sind für alle Derivate etwa gleich groß.

Tab.2.2.3.7.: Verhältnisse der regioisomeren Produkte der En-Reaktion von Zimtsäuremethylester und 1-Hepten.

| T (K) | $\Sigma 4i/\Sigma 5i$ |
|-------|-----------------------|
| 463   | 0.96                  |
| 473   | 0.99                  |
| 483   | 1.10                  |
| 493   | 1.15                  |
| 503   | 1.30                  |
| 513   | 1.17                  |
| 523   | 1.30                  |
| 533   | 1.25                  |

Tab.2.2.3.8.: Verhältnisse der regioisomeren Produkte der En-Reaktion von p-Methylzimtsäuremethylester und 1-Hepten.

| T (K)      | $\Sigma 4j/\Sigma 5j$ |
|------------|-----------------------|
| 453        | 1.33                  |
| 463        | 1.17                  |
| 473        | 1.23                  |
| 493        | 1.13                  |
| 503        | 1.26                  |
| 513        | 1.17                  |
| 523        | 1.22                  |
| 533        | 1.34                  |
| Mittelwert | $1.23 \pm 0.07$       |

Tab.2.2.3.9.: Verhältnisse der regioisomeren Produkte der En-Reaktion von p-Methoxyzimtsäuremethylester und 1-Hepten.

| T (K)      | $\Sigma 4k / \Sigma 5k$ |
|------------|-------------------------|
| 503        | 1.56                    |
| 513        | 1.46                    |
| 523        | 1.29                    |
| 533        | 1.35                    |
| Mittelwert | 1.4 ± 0.12              |

Tab.2.2.3.10.: Verhältnisse der regioisomeren Produkte der En-Reaktion von p-Chlorzimtsäuremethylester und 1-Hepten.

| T (K) | $\Sigma 4l / \Sigma 5l$ |
|-------|-------------------------|
| 473   | 1.43                    |
| 483   | 1.28                    |
| 493   | 1.16                    |
| 503   | 0.65                    |
| 513   | 0.60                    |
| 523   | 0.38                    |
| 533   | 0.38                    |

Die relativen Reaktivitäten für die Versuchsreihen d - k wurden bei der einheitlichen Reaktionstemperatur 230°C ermittelt. Die Ergebnisse sind im Einzelnen in Tab.2.2.3.1.1. dargestellt. Das reaktivste Enophil ist dabei Acrylsäuremethylester 1d. Etwa 20 mal langsamer ist die Produktbildung bei Verwendung der alkylsubstituierten Acrylester 1e - 1h. Die unterschiedlichen Größen der Alkylreste hat nur geringen Einfluß auf die Reaktivität.

Tab.2.2.3.11.:Relative Arrhenius- Parameter zu den Reaktionen  
1-Hepten + 1d - 11 , sowie Auswertungsbedingungen.

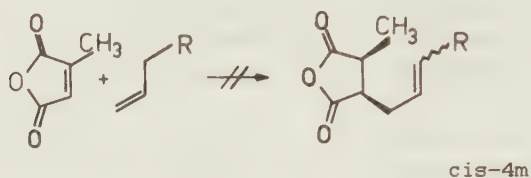
R-CH=CH-COOCH<sub>3</sub> + 1-Hepten.

| R                                              | auswertbarer<br>Temperatur-<br>bereich | relative<br>Reaktivität<br>bei 230° |
|------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|
| H                                              | 180 - 250°                             | 14.5                                |
| CH <sub>3</sub>                                | 180 - 250°                             | 1.0                                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | 180 - 250°                             | 0.8                                 |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 210 - 250°                             | 0.7                                 |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 200 - 240°                             | 0.4                                 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | 190 - 260°                             | 1.1                                 |
| C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>  | 180 - 260°                             | 1.2                                 |
| C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> | 230 - 260°                             | /                                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl               | 200 - 260°                             | 0.9                                 |

| R                                              | <u>A<sub>4</sub></u><br><u>A<sub>5</sub></u> | E <sub>A<sub>5</sub></sub> - E <sub>A<sub>4</sub></sub><br>[kJ/mol] | extrapolierte<br>Isoselektive<br>Temperatur<br>[ K ] | Korr.-<br>koef-<br>fizient<br>r |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------|
| H                                              | 0.38                                         | 8.4                                                                 | 1042                                                 | 0.99                            |
| CH <sub>3</sub>                                | 0.35                                         | 8.8                                                                 | 979                                                  | 0.95                            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | 0.33                                         | 8.0                                                                 | 867                                                  | 0.96                            |
| CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | 19.4                                         | -29.8                                                               | 580                                                  | 0.97                            |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 0.36                                         | (keine signifikante                                                 | Temperaturabhängigkeit)                              |                                 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | 9.4                                          | -8.82                                                               | 467                                                  | 0.90                            |
| C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>  | 1.23                                         | (keine signifikante                                                 | Temperaturabhängigkeit)                              |                                 |
| C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> | 0.075                                        | 12.6                                                                | 587                                                  | 0.85                            |

Anmerkungen: A<sub>4</sub> : A-Faktor zur Bildung der Addukte 4 ; A<sub>5</sub> :  
A-Faktor zur Bildung der Addukte 5 ; E<sub>A<sub>5</sub></sub> - E<sub>A<sub>4</sub></sub> : Differenz  
der Aktivierungsenergien zur Bildung der Addukte Σ5 und Σ4 in  
kJ/mol ( Zusammengesetzte Werte, da Stereoisomerver-  
hältnisse nicht berücksichtigt werden.)

Die En - Reaktion von Citraconsäureanhydrid und 1-Hepten bestätigt das Cis - Prinzip. Im hydrierten Adduktgemisch wurde kein cis-2-Heptylbernsteinsäureanhydrid, cis - 4m ( hydriertes Addukt ) gefunden.



#### Abb.2.2.3.1.

Das Regioisomerenverhältnis 4m/5m wurde für zwei Reaktionstemperaturen bestimmt.

Tab.2.2.3.12.: Regioisomerenverhältnis der En - Reaktion von Citraconsäureanhydrid und 1-Hepten.

| Reaktionstemperatur<br>[°C] | Regioisomerenverhältnis<br><u>4m/5m</u> |
|-----------------------------|-----------------------------------------|
| 180                         | 2.15                                    |
| 200                         | 1.56                                    |

Bei den thermischen Dimerisierungen von 1-Alkenen entstehen ebenfalls zwei Regioisomere 6 und 7, jeweils in E - und Z - Konfiguration an der neu gebildeten Doppelbindung. Dabei ist auch hier zu beobachten, daß die E/Z - Verhältnisse bei Dimerisierung von 2a, 2b, 2c eine nur relativ schwache Temperaturabhängigkeit zeigen. Abgesehen von (E)/(Z)-7a sind die gemessenen Selektivitäten bei hoher Reaktionstemperatur am größten ( siehe Tab. 2.2.3.14. ; 2.2.3.15.; 2.2.3.16.).

Tab.2.2.3.14.: Verhältnisse der stereo- und regioisomeren Addukten bei der Dimerisierung von 1-Hexen.

| T(K)       | 6a/7a | (E)-6a/(Z)-6a | (E)-7a/(Z)-7a | (6a+7a)/8a |
|------------|-------|---------------|---------------|------------|
| 463        | 1.78  | 2.97          | 3.64          | 2.56       |
| 473        | 1.51  | 3.18          | 3.46          | 3.65       |
| 483        | 1.34  | 3.39          | 3.31          | 5.38       |
| 493        | 1.36  | 3.44          | 3.09          | 5.88       |
| 503        | 1.28  | 3.53          | 3.07          | 8.21       |
| Mittelwert |       | 3.3           | 3.31          |            |
|            |       | ±             | ±             |            |
|            |       | 0.23          | 0.25          |            |

Tab.2.2.3.15.: Verhältnisse der stereo- und regioisomeren Addukten bei der Dimerisierung von 1-Hepten.

| T(K)       | Σ6b/Σ7b | (E)-6b/(Z)-6b | (E)7b/(Z)7b | (6b+7b)/8b |
|------------|---------|---------------|-------------|------------|
| 463        | 1.80    | 3.20          | 3.08        | 3.61       |
| 473        | 1.46    | 3.46          | 3.11        | 5.68       |
| 483        | 1.36    | 3.56          | 3.09        | 7.28       |
| 493        | 1.23    | 3.79          | 3.09        | 11.55      |
| 503        | 1.22    | 3.80          | 3.09        | 10.79      |
| 513        | 1.21    | 3.80          | 3.10        | 15.77      |
| 523        | 1.22    | 3.91          | 3.11        | 15.32      |
| 533        | 1.23    | 3.76          | 3.11        | 20.91      |
| 543        | 1.23    | 3.70          | 3.18        | 15.20      |
| Mittelwert |         | 3.66          | 3.11        |            |
|            |         | ± 0.22        | ± 0.03      |            |

Tab.2.2.3.16.: Verhältnisse der stereo- und regioisomeren Addukten bei der Dimerisierung von 1-Octen.

T(K)  $\Sigma 6c/\Sigma 7c$  (E)-6c/(Z)-6c; (E)-7c/(Z)-7c;  $(6c+7c)/8c$

|            |      |            |            |       |
|------------|------|------------|------------|-------|
| 463        | 2.16 | 2.82       | 2.87       | 3.17  |
| 473        | 1.87 | 2.99       | 2.88       | 3.86  |
| 483        | 1.60 | 3.23       | 2.95       | 5.37  |
| 493        | 1.44 | 3.30       | 2.81       | 7.44  |
| 503        | 1.35 | 3.40       | 2.86       | 9.53  |
| 513        | 1.29 | 3.47       | 2.91       | 12.25 |
| 523        | 1.29 | 3.45       | 2.91       | 12.86 |
| 533        | 1.26 | 3.46       | 2.95       | 15.17 |
| 543        | 1.24 | 3.90       | 2.92       | 15.16 |
| 553        | 1.23 | 3.39       | 2.89       | 15.99 |
| Mittelwert |      | 3.34       | 2.90       |       |
|            |      | $\pm 0.29$ | $\pm 0.04$ |       |

Versuche, bei denen 1-Hexen 2a, 1-Hepten 2b und 1-Octen 2c in Glasampullen bei gleicher Reaktionstemperatur aber unterschiedlicher Reaktionsdauer eingesetzt wurden, zeigten, daß die relativen Verhältnisse der Regioisomeren 6/7 sowie die Verhältnisse von En-Produkten 6, 7 zu den Nebenprodukten 8 deutlich von der Reaktionszeit abhängig sind. So ist z.B. das Produkt 8 bei kurzen Reaktionszeiten in stärkerem Maße im Produktgemisch vorhanden als in Produktgemischen, die durch längere Reaktionszeit entstanden.

Die Möglichkeit, daß die Produkte 6 und 7 Folgeprodukte aus 8 sind wurde überprüft, indem reines, sowie mit Octan verdünntes 2-Butyl-1-octen, 8c, den üblichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt wurde. Es zeigte sich keine Isomerisierung.

Die relativen Produktverhältnisse nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden werden in den Tabellen in Tab. 2.2.3.14, 2.2.3.15., 2.2.3.16. gezeigt.

Bei einer einheitlichen Reaktionsordnung  $n=2$ , wie sie allgemein für En-Reaktionen angenommen wird, dürften die Produktverhältnisse keine Reaktionszeitabhängigkeit zeigen.

#### 2.2.4. Bestimmung der Reaktionsordnungen der 1-Octen - Dimerbildungen

Am Beispiel der 1-Octen - Dimerisierung wurde zunächst die Reaktionsordnung für die Gesamtreaktionen zur Bildung der einzelnen Produkte bestimmt. Dazu wurden 1-Octen-Eduktlösungen unterschiedlicher Konzentration eingewogen. Als Verdünnungsmittel diente Cyclohexan. Durch Kenntnis der Dichten von Lösungsmittel und 1-Octen bei der Reaktionstemperatur 523 K <sup>75)</sup> ist es möglich, die 1-Octen - Konzentration zu berechnen. Die Dimerisierung in Glasampullen bei 523 K wurde für jede Konzentration mit einheitlicher Reaktionsdauer von 24 Stunden durchgeführt. Die Produktbildungen innerhalb der ersten 24 Stunden entsprechen den Anfangsgeschwindigkeiten der Dimerisierungen, da innerhalb dieser Zeit sehr geringe Umsätze erzielt werden. Die Bestimmung der Reaktionsordnung  $n_c$  erfolgte nach der differentiellen Methode <sup>76)</sup> unter Berechnung der Anfangsgeschwindigkeiten. Durch Auftragen der Logarithmen der Anfangsgeschwindigkeiten  $\log v$  über die Logarithmen der Eduktkonzentrationen  $\log c$  erhält man die Reaktionsordnungen der Dimerisierungen in Form der Steigungen der resultierenden Geraden ( Abb. 2.3.2.).

Reaktionsordnungen für die Bildung von :

|                                      |           |              |
|--------------------------------------|-----------|--------------|
| (E) - u. (Z) - 6-Hexadecen           | <u>6c</u> | $n_c = 1.71$ |
| (E) - u. (Z) - 9-Methyl-6-pentadecen | <u>7c</u> | $n_c = 1.97$ |
| 2-Hexyl-1-decen                      | <u>8c</u> | $n_c = 1.74$ |

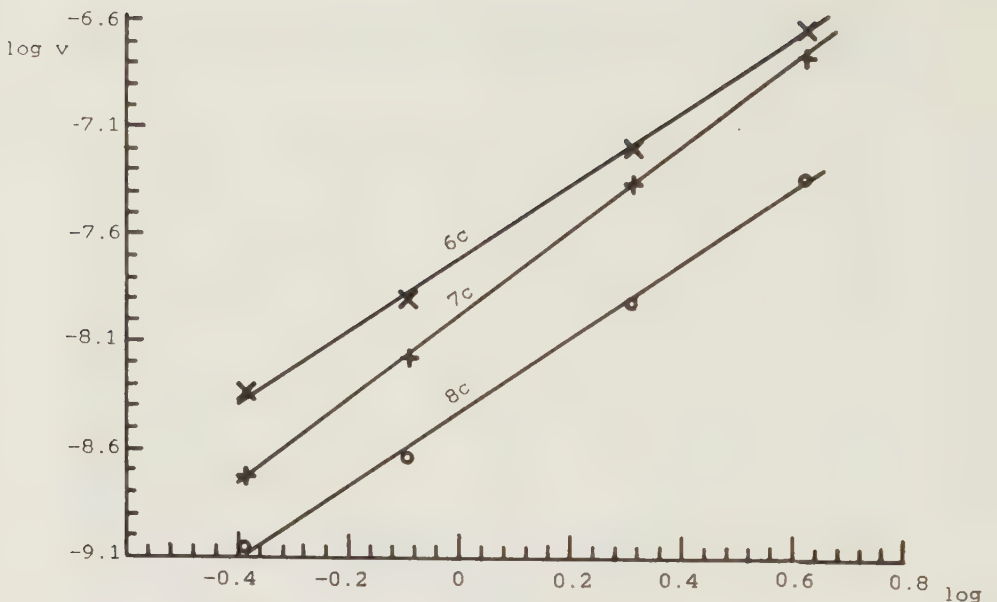


Abb.2.2.4.1.: Differentielle Methode zur Bestimmung der Reaktionsordnungen für 1-Octen - Dimerisierungsprodukte

Durch eine Versuchsreihe mit Reaktionstemperaturen von 190 - 280° mit der einheitlichen Reaktionsdauer 24 Stunden wurden die Mengen der sich in dieser Zeitspanne bildenden Produkte ermittelt. In dieser Zeit sind die Umsätze sehr klein (<5%). Durch die Kenntnis der Dichte von 1-Octen bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen<sup>75)</sup> können sowohl Edukt- wie auch Produktkonzentrationen errechnet werden. Besitzt eine Reaktion eine Ordnung, so läßt sich die Geschwindigkeit mit der Konzentration eines Ausgangsstoffs durch Gleichung 26 verbinden. Es lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Reaktionstemperaturen errechnen.

$$k = v / c^n \quad (25)$$

$k$  : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  
 $v$  : Reaktionsgeschwindigkeit ( unter quasistationären Bedingungen  
 $c$  : Konzentration des Edukts ( 1-Octen )  
 $n$  : Reaktionsordnung

Ferner lassen sich durch Auftragen von  $\log k$  über  $1/T$  die Aktivierungsenergie ( Steigung der erhaltenen Geraden, multipliziert mit  $-2.303 R$  ) und der präexponentielle Faktor ( Achsenabschnitt ) ermitteln.

Die so zu erhaltenen Werte für  $E_A$  und  $A$  der Arrheniusbeziehung ( Gl.27 ) geben in diesem Fall

" makroskopische Werte " für Gesamtreaktionen wieder.

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (26)$$

Die errechneten Werte aus den Daten in Tab. 3.2.18.1. , 3.2.18.2. , 3.2.18.3. lauten :

$E_A$  zur Bildung von (E),(Z)-6-Hexadecen 6c : 115.5 kJ/mol

$A$  zur Bildung von (E),(Z)-6-Hexadecen 6c :  $10^{3.88} \text{ sec}^{-1}$

$E_A$  zur Bildung von (E),(Z)-9-Methyl-6-pentadecen 7c : 117.6 kJ/mol

$A$  zur Bildung von (E),(Z)-9-Methyl-6-pentadecen 7c :  $10^{3.86} \text{ sec}^{-1}$

$E_A$  zur Bildung von 2-Hexyl-1-decen 8c : 79.96 kJ/mol

$A$  zur Bildung von 2-Hexyl-1-decen 8c :  $10^{-0.5}$

## 2.2.5. Diskussion der Ergebnisse

### 2.2.5.1. E/Z-Stereoselektivität

In allen hier untersuchten Fällen wurde keine eindeutige Temperaturabhängigkeit der E/Z-Stereoisomerenbildung gefunden. Dieses wird auch durch die graphische Aufbereitung der gefundenen Meßwerte deutlich :

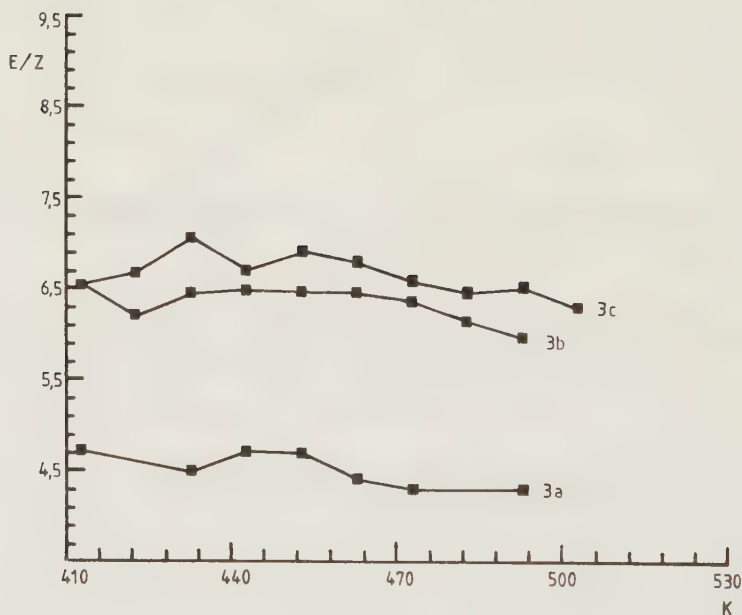


Abb.2.2.5.1.1.: E/Z-Stereoselektivität der En-Reaktionen von Maleinsäureanhydrid 1a, Maleinsäuredimethylester 1b, Fumarsäuredimethylester 1c mit 1-Hexen zu den Addukten (E)-3 und (Z)-3 .

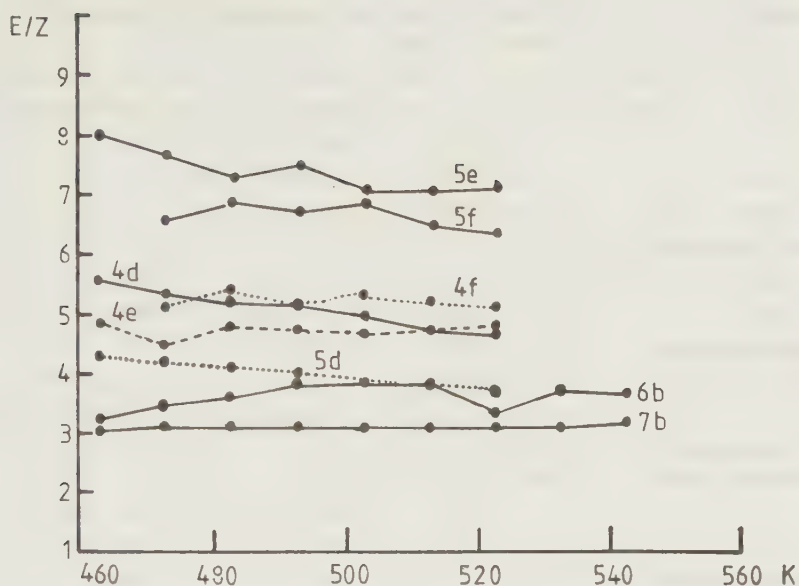


Abb.2.2.5.1.2.: E/Z-Stereoselektivität der En-Reaktionen von Acrylsäuremethylester 1d, Crotonsäuremethylester 1e, 2-Pentensäuremethylester 1f mit 1-Hepten zu den Addukten (E)-4, (Z)-4, (E)-5, (Z)-5; E/Z-Stereoselektivität der Dimerisierungsprodukte von 1-Hepten, (E)-6, (Z)-6, (E)-7, (Z)-7.

In der folgenden Tabelle werden die Mittelwerte der E/Z-Verhältnisse über den gemessenen Temperaturbereich gegenübergestellt:

Tab.2.2.5.1.1.: Gegenüberstellung der gefundenen E/Z-Stereoselektivitäten ( Mittelwerte über die gemessenen Temperaturbereiche ).

|                                                            | E/Z <u>3</u> | E/Z <u>4</u> bzw. <u>6</u> | E/Z <u>5</u> bzw. <u>7</u> |
|------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|
| 1-Alken +                                                  |              |                            |                            |
| Maleinsäure-anhydrid                                       | 4.5          |                            |                            |
| Maleinsäure-dimethylester                                  | 6.3          |                            |                            |
| Fumarsäure-dimethylester                                   | 6.6          |                            |                            |
| Acrylsäure-methylester                                     |              | 5.2                        | 4.1                        |
| Crotonsäure-methylester                                    |              | 4.7                        | 7.4                        |
| 2-Pentensäure-methylester                                  |              | 5.3                        | 6.7                        |
| 1-Alken-Dimere                                             |              | 3.4                        | 3.1                        |
| <hr/>                                                      |              |                            |                            |
| alle trans-Decene<br>+ Maleinsäure-anhydrid <sup>15)</sup> | 4.5          |                            |                            |

Allgemein wird angenommen, daß die E/Z-Stereoisomerenbildung, sowie die Diastereomerenbildung von der Geometrie des Übergangszustandes abhängt. Einerseits postulierten Berson et al. einen endoiden Übergangszustand<sup>77)</sup>, denn aus trans-2-Buten

erhielten sie erythro En - Addukt, aus cis-2-Buten das threo - Produkt. Andererseits kamen Benn et al.<sup>17)</sup> zum Schluß, daß bei den von ihnen untersuchten En - Reaktionen ein exo - Übergangszustand vorliegen müsse : Als Produkt der En - Reaktion aus Maleinsäureanhydrid und 1 - Hexen wurde allein das E - Stereoisomer erkannt.

Nahm und Cheng<sup>22)</sup> führten Untersuchungen mit Maleinsäureanhydrid und allen trans- und cis - Decenen durch. Grundsätzlich können endo- und exo- Übergangszustände zu den E - und Z - Addukten ( sowie auch zu erythro- und threo-Addukten) führen, jedoch zu unterschiedlichen Anteilen. Die E/Z - Stereoselektivität ist davon abhängig, welches der beiden Atome H' oder H'' in Abb.2.2.5.1.1. übertragen wird. Die beiden Möglichkeiten sind abhängig von der Rotamerpopulation der C-CH<sub>2</sub>-R<sup>3</sup> - Bindung. Für die Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Alkenen können vier Fälle der Geometrie des Übergangszustands angegeben werden.

Die Konformation des Übergangszustandes wird bestimmt durch:

1. Sterische Wechselwirkungen zwischen Substituentengruppen.
2. Orbitalüberlappung.

Sechs Typen sterischer Wechselwirkung wurden von Nahm u. Cheng definiert (siehe auch Abb.2.2.5.1.3.):

|                  | beteiligte Gruppen                | Art der Wechselwirkung                                                                                                        |
|------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| s <sub>1</sub>   | R <sub>3</sub> — R'               | intramolekular über Doppelbindung                                                                                             |
| s <sub>1</sub> ' | R <sub>3</sub> — H                | intramolekular über Doppelbindung                                                                                             |
| s <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub> — Ring,<br>Zentrum | intermolekular, R <sub>3</sub> über Ring                                                                                      |
| s <sub>2</sub> ' | R <sub>3</sub> — Ring,<br>Seite   | intermolekular, R <sub>3</sub> über C=O                                                                                       |
| s <sub>3</sub>   | R — Ring oder<br>R' — Ring        | intermolekular                                                                                                                |
| s <sub>4</sub>   | R <sub>3</sub> — Ring             | intermolekular, mit entweder C=O<br>(dann mit negativem Vorzeichen) oder<br>olefinischem H (dann mit positivem<br>Vorzeichen) |

Dabei wird folgende Größenabstufung angenommen :

$s_1 \gg s_1' > s_2 = s_2' > s_3 \gg s_4$ .

Damit wurde erklärt, daß mit cis - Alkenen kein Z - Addukt gebildet wird, denn die Wechselwirkung  $s_1$  ist dominierend.

Durch die annähernd gleichen E/Z- Verhältnisse aller trans - Alkene und 1-Alkene folgt  $s_2 = s_2'$ .

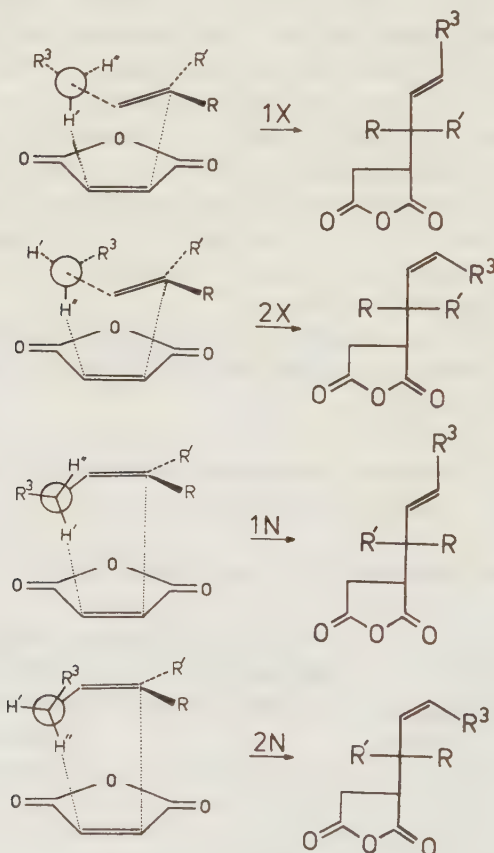


Abb.2.2.5.1.3.: Ausbildung von exo und endo Übergangszuständen bei der En-Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Alkenen<sup>22)</sup>.

Wird ein 1-Alken ( oder trans - Alken ) verwendet, so sind wegen der ähnlichen Größe der beteiligten Wechselwirkungen alle vier Reaktionswege beteiligt.

Eine quantitative Behandlung der Effekte läßt Vorhersagen der Produktverhältnisse in guter Näherung zu. Analog zu Freien - Enthalpie - Beziehungen kann geschrieben werden :

$$\log ( c_i/c_0 ) = e + \sum s_i$$

$c_i$  : Prozentualer Anteil des Reaktionswegs  $i$  .

$s_i$  : Sterische Terme, die im Reaktionsweg  $i$  beteiligt sind.

$e$  : Term, welcher elektronische Effekte durch

Orbitalüberlappung wiedergibt, nur bei endo - TS.

$c_0$  : Referenzzahl 1 .

Für die Reaktion von Maleinsäureanhydrid und 1-Alkenen werden die Anteile der Reaktionswege berechnet :

| Reaktionsweg | Produkte | Parameter             | berechnete<br>Rate | %    |
|--------------|----------|-----------------------|--------------------|------|
| 1X           | trans    | $s_2 = -0.521$        | 0.30               | 18.1 |
| 2X           | cis      | $s_1' + s_2 = -1.104$ | 0.08               | 4.8  |
| 1N           | trans    | $e + s_4 = +0.005$    | 1.01               | 60.8 |
| 2N           | cis      | $e + s_1' = -0.569$   | 0.27               | 16.3 |

Es wird hier ein E/Z - Verhältnis 3.74 : 1 berechnet.

Tatsächlich wurde von Nahm und Cheng für 1-Decen gefunden :  
E/Z = 4.55 : 1 .

Maleinsäureanhydrid + 1-Hexen ergibt: E/Z = 4.3 :1 bei 200°C. Durch diese Methode können relativ gute Vorhersagen der E/Z-Stereoselektivität sowie der erythro/threo - Verhältnisse unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid als Enophil getroffen werden.

Als Ergebnisse der Arbeit von Nahm und Cheng kann festgehalten werden : Für die E/Z - Stereoselektivität ist einerseits die Konformation des Ens im Übergangszustand verantwortlich (Wechselwirkung  $R^3 \longrightarrow R,R'$ ). Dabei soll der Wechselwirkungseffekt für trans-Alkene und 1-Alkene (  $R = H$  ) zu  $R^3$

etwa gleich groß sein.

Sowohl aus den endo - als auch aus den exo - Übergangszuständen wird bevorzugt das E-Isomer gebildet. Die Größe des Alkylrestes  $R^3$  am En hat wenig Einfluß auf die Stereoselektivitäten, wohl aber auf die Regioselektivität.

Nach der Annäherung der beiden Reaktanden, bei der bereits die Regioorientierung des Produkts festgelegt wird, haben benachbarte Gruppen der reagierenden Atome wenig Einfluß auf die Stereoselektivität.

Aus den berechneten Verhältnissen der Reaktionswege kann man die relativen Lagen der Übergangszustandsenergien abschätzen. So ergibt sich unter der Annahme, daß die Aktivierungsentropien zu allen Übergangszuständen etwa gleich sind :

$$E_A \text{ 1N} - E_a \text{ 2N} \approx -5.0 \text{ kJ/mol}$$

$$E_A \text{ 1N} - E_a \text{ 1X} \approx -5.0 \text{ kJ/mol}$$

$$E_A \text{ 1N} - E_a \text{ 2X} \approx -10.0 \text{ kJ/mol}$$

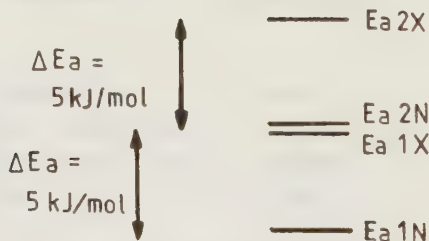


Abb.2.2.5.1.4.: Relative Lagen der Übergangszustände für verschiedene Reaktionswege in Abb.2.2.5.1.3. nach Nahn u. Cheng unter Annahme gleicher Aktivierungsentropie für alle Übergangszustände.

Mit diesen Werten sollte sich aber eine deutliche Temperaturabhängigkeit über den jetzt gemessenen Temperaturbereich  $140 - 220^\circ\text{C}$  zeigen. Jedoch ist das E/Z-Verhältnis der Addukte aus 1-Hexen und Maleinsäureanhydrid allenfalls schwach temperaturabhängig. Um die in den jetzt gemessenen Reaktionsreihen auftretenden größten Temperaturabhängigkeiten zu erklären, würde eine Aktivierungsenergiedifferenz von  $2.5 \text{ kJ/mol}$

zwischen  $E_{A1N}$  und  $E_{A2N}$ ,  $E_{A1X}$  sowie 5 kJ/mol zwischen  $E_{A1N}$  und  $E_{A2X}$  genügen.

Weiterhin sind bei den Reaktionen von 1-Akenen ( Dimerisierungen ) über die Reaktionen der Acrylesterderivate bis hin zu den Derivaten der Malein- und Fumarsäure deutliche Substituenteneffekte des Enophils erkennbar.

Die von Nahn und Cheng gefundenen Werte führen nur mit dem Enophil Maleinsäureanhydrid zu brauchbaren Resultaten, denn die sterischen Wechselwirkungen wurden für dieses Enophil abgeschätzt. Substituenteneinflüsse vom Enophil, die sich auf die Rotamerpopulationen im Übergangszustand auswirken sind stärker zu bewerten, als von Nahn und Cheng getan wurde. Der Term  $s_4$ , die Wechselwirkungen zwischen  $R^3$  und dem Maleinsäureanhydridring wurde unterschätzt.

Damit wird auch unwahrscheinlich, daß die Verhältnisse der Reaktionswege 1X/2X und 1N/2N das gleiche Verhältnis haben. Die jetzt gefundenen Ergebnisse lassen die folgende Interpretation zu :

Die E/Z-Stereoisomerenbildung wird für den Fall eines konzentrierten, pericyclischen Reaktionsverlaufs bestimmt durch die Rotamerpopulationen des Ens im Übergangszustand, welche sowohl zu E- wie auch Z- Stereoisomeren führen können. Diese Rotamerpopulationen sind abhängig von

- den "normalen" Konformationsverhältnissen im En,
- von Substituenteneinflüssen des Enophils, wobei zwei Effekte definiert werden sollen :

1.  $\alpha$ -Substituenteneffekt,  $\alpha$ -SE: Dieses ist der Effekt eines Enophilsubstituenten an dem C-Atom, auf welches das H-Atom übertragen wird, auf die Rotamerpopulation.

2.  $\beta$ -Substituenteneffekt,  $\beta$ -SE: Der Effekt eines Enophils substituenten an dem C-Atom, zu dem die neue C-C-Bindung gebildet wird, auf die Rotamerpopulation.

Für Enophile, bei denen Regioisomere gebildet werden können, ergeben sich analog der Abb.2.2.5.1.3. die acht möglichen Übergangszustände a-h in Abb.2.2.5.1.5.

Nach Loncharich u. Houk<sup>34)</sup> ist die günstigste Übergangszustand - Geometrie die Envelope - Konformation (Abb.2.2.5.1.6.). In dieser Konformation wirken sich die Substituenteneffekte unterschiedlich aus, je nach dem, ob ein

endoider oder exoider Übergangszustand gebildet wird.

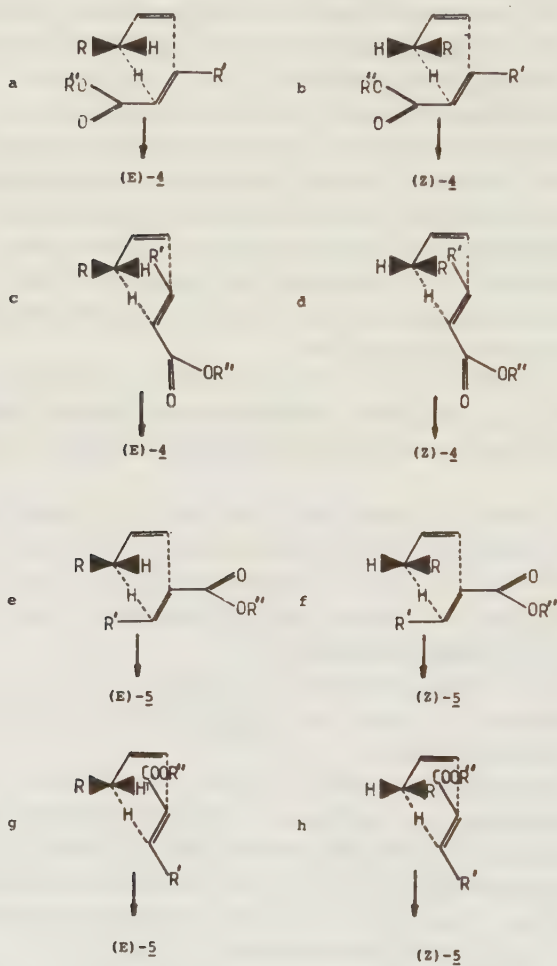
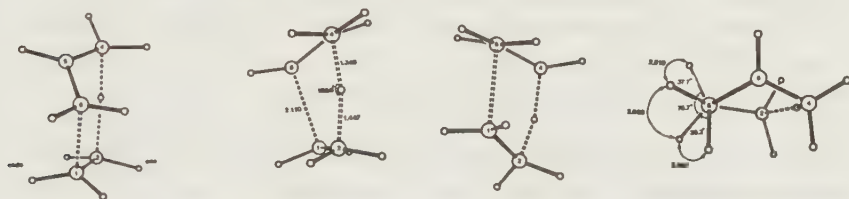


Abb.2.2.5.1.5.: Acht mögliche Übergangszustände zu den E/Z-Stereoisomeren Addukten, sowie zu den Regioisomeren.

Auf dieses "vorgegebene" Rotamerverhältnis wirken die Enophylsubstituenteneinflüsse  $\alpha$ -SE und in geringerem Maße  $\beta$ -SE. Beobachtbar ist die Summe der Einflüsse auf exoide und endoide Übergangszustände, die sicherlich zu unterschiedlichen Anteilen vorliegen.



Für die hier untersuchten Reaktionen können die Größen der Effekte  $\alpha$ -SE und  $\beta$ -SE abgeschätzt werden.

Tab. 2.2.5.1.2.: Relative Substituenteneffekte des Enophils auf die Rotamerpopulation des Ens in den Übergangszuständen.

| Substituent                   | $\alpha$ -SE                     | $\beta$ -SE |
|-------------------------------|----------------------------------|-------------|
| COOCH <sub>3</sub>            | 3.1                              | 2.1         |
| CH <sub>3</sub>               | 3.4                              | 1.4         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3.2                              | 1.7         |
| n-Alkyl                       | 2.0                              | 1.6         |
| H                             | 1.9                              | 1.7         |
| Anhydridring                  | 4.5 = $\alpha$ -SE · $\beta$ -SE |             |

Anmerkung : Berechnungsbeispiel zur Bestimmung des E/Z-Verhältnisses im Adduktgemisch der Reaktion Crotonsäuremethylester + 1-Alken zu 4e.

$$E/Z\text{-Verhältnis} = (3.4 \times 1.4) : 1 = 4.8 : 1$$

Da die sterischen Effekte des Enophils sich in endo- und exo-Übergangszustand gegensätzlich auswirken können, sollten diese Gesamteffekte daraus resultieren, daß

- 1.) endo/exo-Übergangszustände zu ungleichen Teilen gebildet werden und daher unterschiedlich ins Gewicht fallen, und/oder
- 2.) die Substituenteneinflüsse in endo- oder exo-Übergangszustand unterschiedlich stark zur Wirkung kommen.

Die vier Übergangszustände der Reaktion 1-Alken + Maleinsäureanhydrid in Abb.2.2.5.1.3. zeigen, daß der sterische Einfluß des Anhydridrings in einem exoiden Übergangszustand die Produktbildung in Richtung einer Zunahme des (E)-Isomers beeinflussen sollte. Andererseits sollte man in einem endoiden Übergangszustand eine Zunahme des (Z)-Isomers finden.

Unabhängig von cis - und trans - Stellung der Carboxymethylgruppen ergeben sich fast die gleichen temperaturunabhängigen E/Z - Verhältnisse bei Verwendung von Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester. Sieht man sich die möglichen Übergangszustandskonformationen zu den Maleinsäuredimethylester- und Fumarsäuredimethylesteraddukten an, in denen verschiedene Rotamerpositionen dargestellt sind, so wird der Effekt erklärbar (Abb.2.2.5.1.7.).

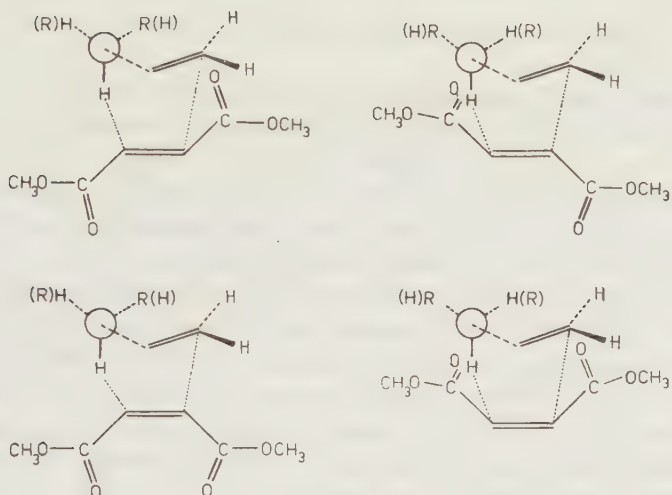


Abb.2.2.5.1.7.: Konformationen der Übergangszustände bei den En - Reaktionen von Fumar- und Maleinsäuredimethylester mit 1-Alkenen.

Offenbar sind die Rotamerpopulationen bei Verwendung von Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester in gleichem Maße von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Substituenteneffekten abhängig. Dabei sind die  $\beta$ -Substituenteneinflüsse unabhängig von "transoider" oder "cisoider" Konformation. Die C-C-Bindung wird wenig von der Stellung der En-Doppelbindung zu Enophilsubstituenten  $R^2$  beeinflusst und somit von endo oder exo Konformation. Sowohl in exo wie in endo Konformation der En-Doppelbindung zum Enophil ergeben sich die gleichen  $\alpha$ -Substituenteneffekte des En-Restes  $R^3$  zum Enophilsubstituenten  $R^1$ .

Die zu beobachtenden Temperaturunabhängigkeiten bzw. sehr geringen Temperaturabhängigkeiten der E/Z - Verhältnisse sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß es

- 1.) nur geringe Unterschiede in den Aktivierungsenergien zu exo und endo Übergangszuständen gibt,
- 2.) nur entropische Effekte sind, die die Rotamerpopulation der En - Komponente bestimmen.

#### 2.2.5.2. Diskussion der Regioselektivität

Unter Verwendung der Enophile 1d - 1m und bei der Dimerisierung von 1-Alkenen entstehen regioisomere Addukte. Durch Variation des Enophils ergeben sich mit 1-Alken als En-Komponenten unterschiedliche Regioselektivitäten, die abhängig von elektronischen und sterischen Einflüssen der Enophilsubstituenten sind. Die Regioisomeren können als Paare von E/Z-Stereoisomeren gebildet werden. Die Regioorientierung wird dabei wahrscheinlich während der Annäherung der Reaktanten, noch vor dem eigentlichen Übergangszustand, festgelegt und ist vermutlich größtenteils unabhängig von der En-Konformation und der späteren E/Z-Isomerenbildung. Es werden daher zweckmäßigerweise die Summen der E/Z-Stereoisomere zu den jeweiligen Regioisomeren zusammengefaßt. In vielen Fällen konnte durch Hydrierung der Produktmischungen ohnehin nur das Verhältnis der Regioisomeren bestimmt werden. In Abb.2.2.5.2.1, 2.2.5.2.2., 2.2.5.2.3. werden die Effekte auf die Regioselektivitäten, die sich durch Variation der Enophils substituenten ergeben, verdeutlicht.

Die gefundenen Regioselektivitäten können einerseits mit der Grenzorbital- (FMO) Methode, andererseits unter Annahme eines diradikalischen Reaktionsverlaufs erklärt werden.

Die FMO-Methode bietet einfache Beschreibungsmöglichkeiten sowohl der Woodward-Hoffmann-Regeln, wie auch von Reaktivitäten und Regioselektivitäten in Cycloadditionen<sup>80,81,82</sup>). Von Fukui wird ein mathematischer Ansatz geliefert, welcher die Wechselwirkungen der Grenzorbitale der Reaktanden beschreibt<sup>83</sup>). Die Störungsrechnung zur Erklärung der Substituenteneinflüsse auf die Reaktivität verwendet die Energien der Grenzorbitale, welche mit Ab Initio - Methoden oder semiempirisch bestimmt werden können, um daraus die günstigsten HOMO - LUMO - Wechselwirkungen zu bestimmen<sup>82,84</sup>).

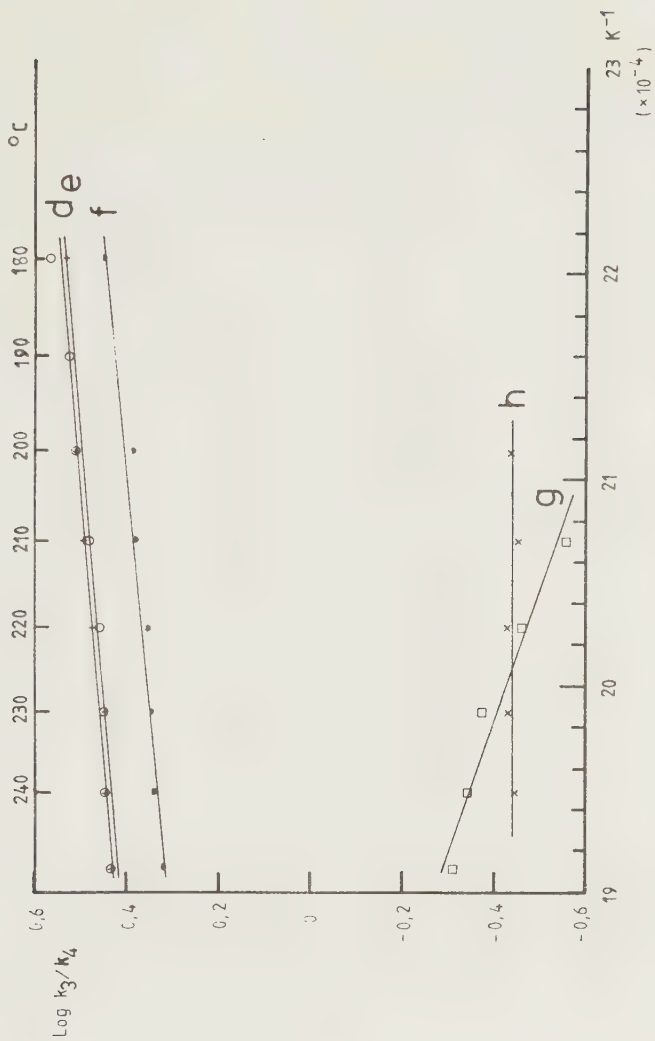


Abb2.2.5.2.1.: Regioselektivität der Acrylsäureesterderivate,  
 $\log k_4/k_5 = f(1/T)$ .

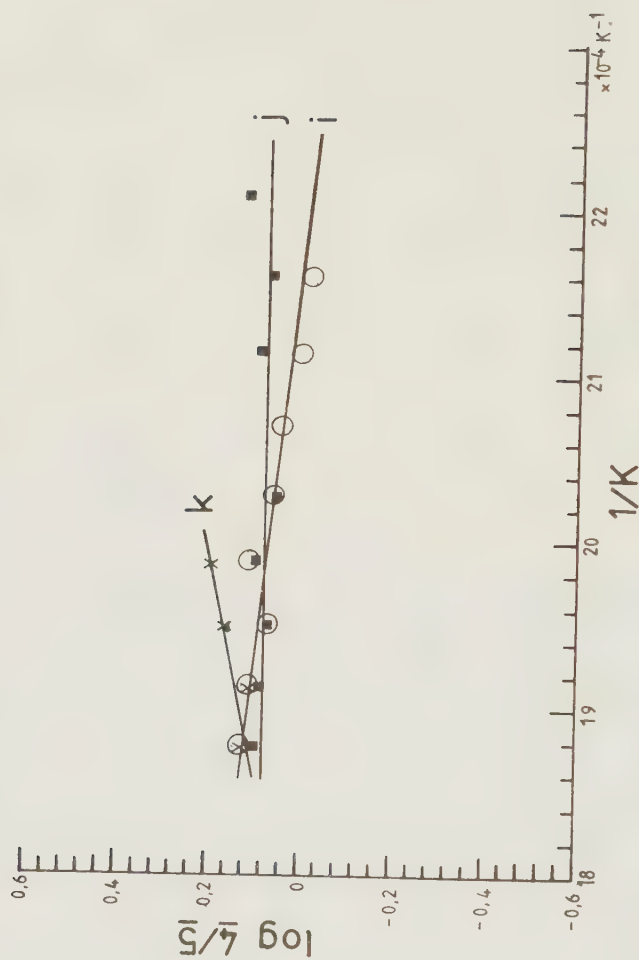


Abb.2.2.5.2.2.: Regioselektivität der Zimtsäuresesterderivate,  
 $\log k_4/k_5 = f(1/T)$ .



Abb. 2.2.5.2.3.: Regioselektivität der Dimerisierungen,  
 $\log k_6/k_7 = f(1/T)$ .

Einflüsse auf die Regioselektivität werden durch unterschiedliche Polarisierung der Grenzorbitale durch Substituenten erklärt. Es ergeben sich Koeffizienten für die Atome, die unmittelbar an den Bindungsbildungen beteiligt sind. Houk 85) generalisierte die Substituenteneinflüsse und ermittelte verallgemeinerte Grenzorbitalenergien sowie Koeffizienten für allgemeine Dienophile ( Abb.2.2.5.2.4.) und Diene. Mit diesen Werten lassen sich elektronische Einflüsse auf Reaktivität und Regioselektivität vieler (4+2) - Cycloadditionen qualitativ erklären.

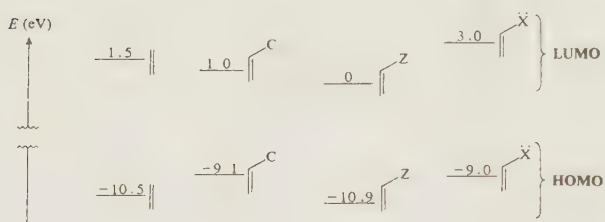


Abb.2.2.5.2.4.: Grenzorbitalenergien von Enen, Enophilen, Dienophilen; C = Vinyl, Phenyl; Z = CHO, CN, NO<sub>2</sub>; X = CH<sub>3</sub>O, Alkyl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N; ( 1eV = 23kcal = 96.5kJ )85).

Die Wirkungsweise der Substitution am En wirkt sich folgendermaßen aus:

C - Substitution mit Gruppen die zur Konjugation fähig sind hebt HOMO - Energie, senkt LUMO - Energie.

Z - Substitution mit elektronenziehenden Gruppen senkt HOMO - Energie und LUMO - Energie.

X - Substitution mit elektronendrückenden Substituenten hebt HOMO - und LUMO - Energie.

Zur Vorhersage der Regioselektivität wird folgende Vorgehensweise vorgeschlagen<sup>86)</sup>:

1. Abschätzen der HOMO - LUMO - Energien beider Reaktanten.

2. Ermittlung des HOMO - LUMO - Paares mit kleinster Energiedifferenz.
3. Abschätzen der relativen Größe der Koeffizienten von Atomen, die unmittelbar an der Bindungsbildung beteiligt sind.
4. Die größeren Koeffizienten beider Reaktanten werden gepaart.

Analog der "normalen" Diels - Alder - Reaktion kann für die untersuchten En - Reaktionen von dominierenden  $\text{HOMO}_{\text{Enophil}}$  -  $\text{LUMO}_{\text{En}}$  - Wechselwirkungen ausgegangen werden (Abb.2.2.5.2.5.). Für disubstituierte Enophile mit zwei Substituenten unterschiedlicher elektronischer Effekte, z.B. Crotonsäuremethylester, Zimtsäuremethylester, wurden die HOMO - und LUMO - Energien durch Mittelung der Energien monosubstituierter Ene abgeschätzt.

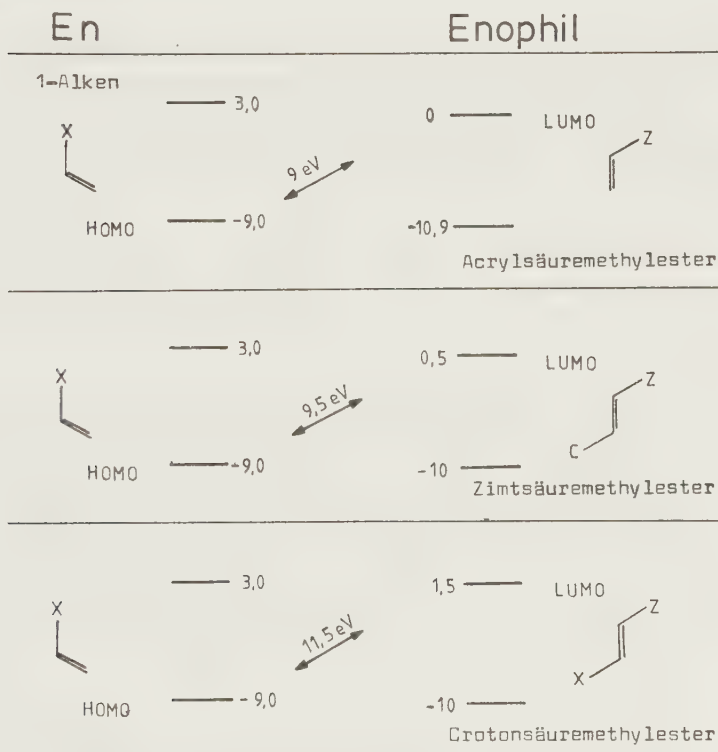


Abb.2.2.5.2.5.: Elektronische Effekte auf die Reaktivität

Sterische Effekte werden durch das FMO - Modell nicht erfaßt. Elektronische Einflüsse auf die Regioselektivität können mit der FMO - Methode anhand der Koeffizientengrößen von En - und Enophil bestimmt werden. Für die Reaktion von Acrylester und 1 - Alken ist danach ebenfalls hauptsächlich das Regioisomer 4 zu erwarten.



HOMO 1-Alken



LUMO Acrylester

Die Einführung einer Alkylgruppe X am Enophil, wie z.B. bei Crotonsäureester gegeben, wird an der bevorzugten Orientierung nichts ändern. Durch die Einführung eines X - Substituenten am  $\beta$  - C - Atom der Carbonylverbindung wird der größere Koeffizient im LUMO weiterhin am  $\beta$  - C - Atom bestehen. Andererseits werden durch die Einführung eines C - Substituenten, wie im Zimsäureester der Fall, die LUMO - Koeffizientengrößen zwischen  $\alpha$  - und  $\beta$  - C - Atom ausgeglichen. Wie auch beobachtet wird, ist sehr geringe Selektivität die Folge.

Durch die Gleichartigkeit von HOMO- und LUMO - Energien in Enophil- und En-Komponente bei Dimerisierungen von 1-Alkenen werden in gleichem Maße  $\text{LUMO}_{\text{En}} - \text{HOMO}_{\text{Enophil}}$ -Wechselwirkungen und  $\text{LUMO}_{\text{Enophil}} - \text{HOMO}_{\text{En}}$  - Wechselwirkungen zum Tragen kommen. Weiterhin sind die Koeffizienten im 1-Alken-LUMO nicht sehr unterschiedlich in ihrer Größe, sodaß nur eine geringe Stereoselektivität zu erwarten ist.

Tatsächlich wird bei den untersuchten 1-Alken-Dimerisierungen nur eine geringe Regioselektivität gefunden.



HOMO 1-Alken



LUMO 1-Alken

Die beobachteten Selektivitätsabnahmen bzw. Umkehrungen in Abhängigkeit von der Größe des Alkylrestes im Enophil sind mit elektronischen Effekten nicht zu erklären. Vielmehr sind die Effekte hauptsächlich sterischer Natur.

Für den Fall des konzertierten perizyklischen Reaktionsverlaufs ergeben sich zur Bildung der vier beobachteten Reaktionsprodukte die acht Übergangszustände in Abb.2.2.5.1.5. Diese acht Übergangszustände a - g sollten in Reaktionen mit acht verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gebildet werden:

$$\begin{aligned} k_a &= A_a \cdot e^{-E_{Aa}/RT} , \\ k_b &= A_a \cdot e^{-E_{Ab}/RT} , \\ &\text{etc.} \end{aligned}$$

Die E/Z-Stereoisomerenbildung ist abhängig von der Ausbildung von endo- oder exo-Übergangszuständen, sowie von der En-Konformation im Übergangszustand. Das Verhältnis zwischen endo/exo - Übergangszuständen ist nicht bekannt. Beobachtbar sind in einigen Fällen die Produktverhältnisse der vier Produkte aus diesen acht Übergangszuständen, sodaß aus den hier gewonnenen Versuchsergebnissen nichts über die Größe der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten und somit über den Anteil der einzelnen Übergangszustände a - g ausgesagt werden kann.

In einem diradikalischen Reaktionsverlauf würden die beiden konkurrierenden Reaktionen in Abb.2.2.5.2.6. ablaufen.

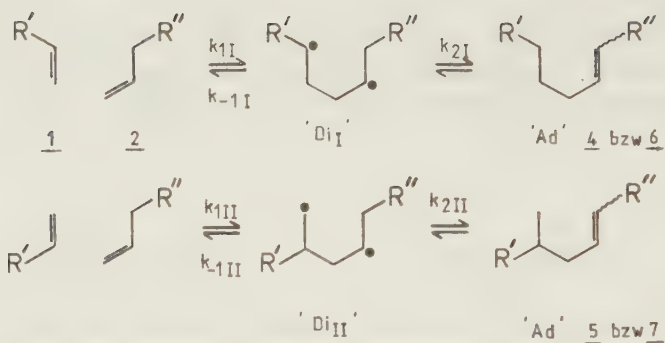


Abb.2.2.5.2.6.: Konkurrierende Reaktionen zur Bildung regioisomerer Addukte in einem diradikalischen Reaktionsverlauf, für die Reaktionen:

Acrylsäuremethylester + 1-Hepten :  $\text{R}' = \text{COOCH}_3$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_4\text{H}_9$

Dimerisierung von 1-Alkenen :  $\text{R}' = n\text{-Alkyl}$ ,  $\text{R}'' = n\text{-Alkyl}$

Der Reaktionsverlauf wird in Abb.2.2.5.2.7. schematisch verdeutlicht:

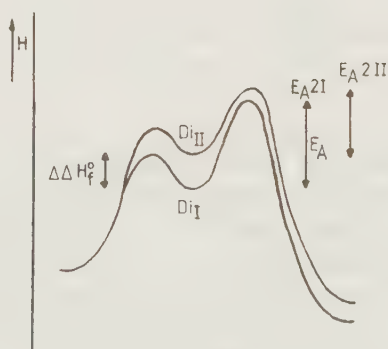


Abb.2.2.5.2.7.: Schematisches Reaktionsdiagramm zur Bildung regioisomerer Addukte in schrittweiser Reaktion über eine diradikalische Zwischenstufe.

Die Bedingungen für Quasistationarität für das jeweilige Diradikal lauten :

$$\frac{d[Di]}{dt} = k_1 [1] [2] - k_{-1} [Di] - k_2 [Di] = 0 \quad (27)$$

Die Konzentration des Diradikals ist gegeben durch :

$$[Di] = \frac{k_1 [1] [2]}{k_{-1} + k_2} \quad (28)$$

Die Adduktbildung ist sodann :

$$\frac{d[Ad]}{dt} = k_2 [Di] = \frac{k_1 k_2 [1] [2]}{k_{-1} + k_2} \quad (29)$$

Unter der Annahme, daß  $k_{-1} \gg k_2$  vereinfacht sich Gl.30 zu :

$$\frac{d[Ad]}{dt} = K k_2 [1] [2] \quad (30)$$

wobei die Gleichgewichtskonstante  $K = k_1 / k_{-1}$  .

Mit dieser Annahme kann der Isotopeneffekt für einen Reaktionsverlauf via Diradikal erklärt werden (siehe Kap.2.1.3.) .

Die Konkurrenzreaktionen zur Bildung von 6 ( bzw. 4 ) und 7 (bzw. 5 ) werden beschrieben durch :

$$\frac{d[4]/dt}{d[5]/dt} = \frac{K_I \cdot k_{2I}}{K_{II} \cdot k_{2II}} \quad (31)$$

Die thermochemischen Daten der nachfolgenden Tabelle wurden, sofern nicht experimentelle Daten zur Verfügung standen, nach der Methode von Benson<sup>87)</sup> berechnet.

|                  | $\Delta H^\circ_f$ [kJ/mol] | $S^\circ(298)$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] |
|------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1-Hepten*        | -62.3                       | 423.6                                                 |
| Diradikale**     |                             |                                                       |
| Di <sub>I</sub>  | +21.4                       | 717.3                                                 |
| Di <sub>II</sub> | +31.0                       | 708.5                                                 |
| Addukte**        |                             |                                                       |
| <u>6b</u>        | -218.4                      | 700.7                                                 |
| <u>7b</u>        | -224.4                      | 749.8                                                 |

Tab.2.2.5.2.1.: Thermochemische Daten der 1-Hepten-Dimerisierung; \* Daten aus 88); \*\* Daten berechnet nach 87).

Mit den Daten aus Tab.2.2.5.2.1. wurden die Differenzen der Standardbildungsenthalpie und der Standardbildungsentropie der Diradikale Di<sub>I</sub> und Di<sub>II</sub> berechnet ( Siehe Tab.2.2.5.2.2.).

Für die En-Reaktion von Acrylester mit 1-Hepten kann eine zusätzliche Resonanzstabilisierung von 15 kJ/mol für Di<sub>I</sub> mit R<sup>1</sup> = COOCH<sub>3</sub> angenommen werden<sup>89)</sup>. Durch eingeschränkte Rotation der Carboxymethylgruppe im Diradikal Di<sub>I</sub> ergibt sich eine um 15.6 J/mol K geringere Entropie (Siehe Tab.2.2.5.2.2.). Für die En-Reaktion von Crotonsäureester mit 1-Hepten ist anzunehmen, daß Diradikal I um 15 kJ/mol resonanzstabilisiert ist. Ferner ergibt sich einen Differenz von  $\Delta S^\circ_{I-II}$  von -15.6 J/mol K auf Grund eingeschränkter Rotation der Carboxymethylgruppe ( Siehe Tab.2.2.5.2.2.).

Mit Tsangs<sup>74)</sup> neuen Werten für die Standardbildungsenthalpie für das n-Propylradikal ( 100.5 kJ/mol ) und das Isopropylradikal ( 93.3 kJ/mol ) ergeben sich geringe Korrek-

turen von  $\Delta\Delta H^\circ_f$  der Diradikale aus der Dimerisierungsreaktion und der En-Reaktion von Acrylester mit 1-Alken um ca. 1.5 kJ/mol ( Tab.2.2.5.2.2.).

Mit der Gl.32,

$$\ln K_I/K_{II} = \Delta\Delta H^\circ/RT + T\Delta S/RT \quad (32)$$

lassen sich die Verhältnisse der Gleichgewichtskonstanten berechnen.

Für die Reaktion von Acrylester mit 1-Alken ergibt sich bei 473 K das Verhältnis  $K_I/K_{II} = 225 : 1$ .

Für die Reaktion von Crotonsäureester mit 1-Alken ergibt sich bei 473 K das Verhältnis  $K_I/K_{II} = 7 : 1$ .

Mit Gl.33, Gl.34 und Gl.35,

$$\frac{d[Ad]_I}{d[Ad]_{II}} = \frac{K_I}{K_{II}} \cdot \frac{k_{2,I}}{k_{2,II}} \quad (33)$$

$$\Delta E_{A \text{ exp}} = \Delta\Delta H^\circ + \Delta E_{A,2} \quad (34)$$

$$A_I/A_{II \text{ exp}} = \Delta S^\circ_{I-II} / R \cdot A_{2,I}/A_{2,II} \quad (35)$$

ergeben sich unter Einsetzen der experimentellen relativen Arrheniusparameter der Regioselektivität (Tab.2.2.3.11., Seite 63 ) die relativen Arrheniusparameter des H - Übertragungsschritts( tab.2.2.5.2.3.).

Tab.2.2.5.2.2.: Berechnete thermochemische Werte für regio-  
isomere 1,4-diradikalische Zwischenstufen.

| Reaktion                                  | $\Delta\Delta H^\circ_{f,I-II}$<br>der 1,4-<br>Diradikale<br>( kJ/mol ) | $\Delta S^\circ_{I-II}$<br>der 1,4-<br>Diradikale<br>( mol/J K ) | $\Delta S^\circ_{I-II}/R$ |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1-Hepten -<br>Dimerisierung               | -9.5<br>-8.0 (korrigiert<br>mit Tsang)                                  | 8.8                                                              | 1.0                       |
| Acrylsäure-<br>methylester +<br>1-Hepten  | -24.5<br>-23 (korrigiert<br>mit Tsang)                                  | -6.8                                                             | -0.8                      |
| Crotonsäure-<br>methylester +<br>1-Hepten | -15                                                                     | -15.6                                                            | -1.9                      |

Tab.2.2.5.2.3.: Relative Arrheniusparameter der H-Übertragungsreaktionen in regioisomeren 1,4-Diradikalen.

| Reaktion                                  | $E_{A2,I} - E_{A2,II}$                                                                      | $A_{2,I}/A_{2,II}$ |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1-Hepten -<br>Dimerisierung               | ( nicht zu berechnen, da keine lineare<br>Abhängigkeit von $\log 6/7$ zu $1/T$ gegeben ist) |                    |
| Acrylsäure-<br>methylester +<br>1-Hepten  | + 16.1 kJ<br>+ 14.7 kJ (korrigiert<br>mit Tsang)                                            | 0.8                |
| Crotonsäure-<br>methylester +<br>1-Hepten | + 6.2 kJ                                                                                    | 2.3                |

In den Reaktionen von Acrylester und Crotonester mit 1-Hepten benötigt die H-Übertragung zur Bildung des Adduktes 4 ( aus Diradikal  $Di_I$  ) die größere Aktivierungsenergie. Jedoch gibt es bei der H-Übertragung aus den 1,4-Diradikalen des Acrylesters größere Aktivierungsenergie differenzen bezüglich der Regioisomeren, als bei den H-Übertragungsreaktionen der Crotonesterdiradikale. Die geringere Differenz der Aktivierungsenergie zur H-Übertragung zwischen den Regioisomeren beim Crotonester ist dadurch erklärbar, daß das Crotonesterdiradikal ' $Di_{II}$ ' durch die  $CH_3$ -Gruppe stabilisiert wird. Im entsprechenden Acrylesterdiradikal mit einem primären Radikalzentrum entfällt diese Stabilisierung.

Die En-Reaktionen von Acrylester und Crotonester mit 1-Hepten zeigen sich identische Regioisomerenverhältnisse. Die Methylgruppe im Crotonester bewirkt eine Verringerung von  $\Delta E_{A\ I-II}$  für die C-C-Bindungsbildung, sodaß sich ein kleineres Verhältnis  $K_I/K_{II} \approx 5 - 7$  ( im beobachteten Temperaturbereich ) ergibt. Andererseits ist das Verhältnis  $k_{2II}/k_{2I}$  kleiner als beim Acrylester, sodaß sich als Summe der Einzelreaktivitäten "zufällig" die gleiche Regioselektivität ergibt.

Mit weiterer Vergrößerung des Enophilrestes  $R^1$  könnte sich

der sterische Effekt in beiden Reaktionsschritten auswirken.

1. Möglichkeit: Mit zunehmender Größe von  $R^1$  wird die Aktivierungsbarriere der C-C-Bindungsbildung zur Bildung von  $Di_I$  erhöht, sodaß im Gleichgewicht mehr  $Di_{II}$  vorliegt.

2. Möglichkeit: Mit zunehmender Größe von  $R^1$  wird die Aktivierungsbarriere der H-Übertragung aus  $Di_I$  zur Bildung von 4 erhöht, sodaß mehr 5 gebildet wird.

### 2.2.5.3. Diskussion der Reaktivität

Analog der (4+2)-Cycloaddition sind elektronenarme Enophile mit elektronenziehenden Substituenten am reaktivsten. Das wird auch dadurch deutlich, daß Maleinsäurederivate relativ schnell reagieren. Diese Reaktionen sind auch unkatalysiert präparativ anwendbar. Weniger schnell reagiert Acrylester mit nur einer aktivierenden Carboxymethylgruppe. Durch Einbringen von Alkyl- oder Phenylsubstituenten werden in der Versuchsreihe 1d - 1l die Reaktionsgeschwindigkeiten herabgesetzt. Am deutlichsten wird der Effekt durch Einführung der Methylgruppe ( Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf 1/14tel ). Weiter Vergrößerung des Alkylrestes bis hin zu R<sup>2</sup> = tert-Butyl setzt die Reaktivität weiter herab, jedoch nicht mehr in so starkem Maße.

In ähnlicher Größe wirken sich die +M - Effekte des Phenylrestes in den Zimtsäurederivaten aus.

Die Reaktivität wird also in erster Linie durch elektronische Einflüsse auf die Enophildoppelbindung bestimmt.

### 2.2.5.4. Diskussion zur Überprüfung des Cis - Prinzips

Die Bildung der Addukte trans-4m und 5m, sowie das Fehlen der Verbindung cis-4m bestätigt das Cis - Prinzip, welches in ähnlicher Weise auch bei Diels-Alder-Reaktionen zu finden ist. Die Bildung eines anti - Additionsprodukt ist unter gewissen Bedingungen sowohl in pericyclischer wie auch in schrittweiser En-Reaktion denkbar. Eine Spekulation ist etwa eine anti,anti- En - Reaktion ( anti bezüglich En und Enophil), welche Symmetrieerlaubt ist. Dieser Übergangszustand (Abb2.2.5.4.1.) ist jedoch aus sterischen Gründen jedoch unwahrscheinlich<sup>1)</sup>.



Abb.2.2.5.4.1.:Symmetrieerlaubter anti,anti-Übergangszustand<sup>1)</sup>.

In einer schrittweisen Reaktion via Diradikal müßte es prinzipiell möglich sein ein anti - Additionsprodukt zu finden wenn C-C-Bindungsbildung und nachfolgende H-Übertragung antarafacial erfolgen.

Da jedoch kein Produkt 4m gefunden wurde, bleiben beide Möglichkeiten eine Spekulation.

#### 2.2.5.5. Diskussion der 1-Alken - Dimerisierungen, Bildung des Nebenprodukts

Die gefundenen Werte für die Aktivierungsenergien und für die präexponentiellen Faktoren sind untypisch für En - Reaktionen.

Richard et al. untersuchten En - Reaktionen von Alkenen in der Gasphase (Siehe Kap.1.2.). Die von ihnen gefundenen Aktivierungsenergien sind um etwa 42 kJ/mol höher und liegen bei 155 kJ/mol. Die A - Faktoren sind dafür um den Faktor  $10^3 - 10^4$  größer und sind in der Größenordnung  $10^7 - 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Bei diesen und anderen En - Reaktionen wird allgemein ein bimolekularer Reaktionsmechanismus gefunden mit der Reaktionsordnung  $n = 1$  bezüglich jedes Reaktanden. Die bei den Dimerisierungen von 1-Alkenen in den Glasampullen gefundenen Werte für die Reaktionsordnung,  $n = 1.7$  für lineare Dimere und  $n = 1.97$  für die verzweigten Dimeren, sowie die gefundenen Arrheniusparameter sprechen für einen anderen Reaktionsmechanismus der Dimerisierung. Es scheinen komplexere Reaktionsmechanismen vorzuliegen, bei denen zumindest teilweise Radikalketten involviert sein könnten.

Auch die Bildung des Dimerisierungsprodukts 8c ist nicht geklärt. Vereinzelt wurde über die Bildung analoger Verbindungen bei Alkenadditionen berichtet :

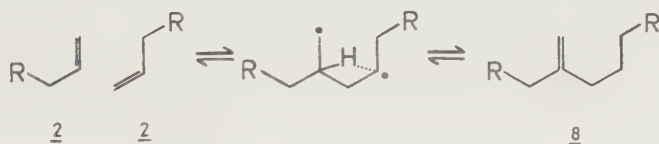
Söll bezeichnet die Reaktion als " direkte substituierende Addition von Olefinen". Diese findet nur statt, wenn keine alternativen En - Reaktionen mit allylischem H - Transfer möglich sind. Es wird sodann das vinylständige H - Atom auf das Akzeptormolekül übertragen<sup>4)</sup>.

Ziegler et al. beobachteten z.B. die Lewis - Säure - kataly-

sierten Dimerisierungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und fanden entsprechende Addukte. So dimerisiert 1-Penten zu 2-Propyl-1-hepten, 1-Hexen dimerisiert zu 2-Butyl-1-octen<sup>90)</sup>. Naruchi und Miura untersuchten die Feststoffdimerisierung von Natrium- und Kalium-crotonat und fanden unter den Dimeren des Kaliumsalzes u.A. ein entsprechendes Reaktionsprodukt. Die Autoren nehmen einen Reaktionsverlauf über eine diradikalische Zwischenstufe mit anschließender H - Verschiebung und/oder Umlagerung an, um das Produktspektrum zu erklären<sup>91)</sup>.

Metzger und Köll untersuchten u.a. die thermische Dimerisierung von Cyclohexen und fanden neben dem "normalen" En - Addukt, 3-Cyclohexylcyclohexen, auch das entsprechende Nebenprodukt, 1-Cyclohexylcyclohexen, mit einem Anteil bis zu 5%<sup>92)</sup>.

Folgender Reaktionsmechanismus kann postuliert werden :



2a : R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 2b : R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 3c : R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

1.3 - Wasserstoffverschiebungen wie auch 1.2 - Wasserstoffverschiebungen sind üblicherweise energetisch als auch entropisch ungünstiger als 1.5 - Wasserstoffverschiebungen.

### 2.3. Zusammenfassung der Diskussionspunkte

Die gefundenen Versuchsergebnisse lassen Rückschlüsse auf die beiden zu diskutierenden mechanistischen Reaktionsalternativen zu. Dieses sind die pericyclische Reaktion und die schrittweise Reaktion über eine diradikalische Zwischenstufe.

Die Größe und die Temperaturunabhängigkeit des kinetischen Deuteriumisotopeneffekts lassen sich am ehesten mit einem schrittweisen Reaktionsverlauf der En - Reaktion über eine diradikalische Zwischenstufe erklären. Unter der Annahme, daß ausgehend von dem 1,4-Diradikal die Rückreaktion zu den Edukten viel schneller verläuft, als die H-Übertragung zum En - Addukt, findet man, daß der KIE abhängig sein kann

- von entropischen Effekten ( $A_H/A_D \approx 1.4$ , entsprechend dem Frequenzverhältnis von C - H und C - D - Valenzschwingung),
- von energetischen Unterschieden (Differenz der Aktivierungsenergien zwischen H - und D - Übertragung aus diradikalischer Zwischenstufe  $\Delta E_A \approx 1.0 \text{ kJ/mol}$ ).

- von geringen sekundären Isotopeneffekten, die sich auf das Gleichgewicht im ersten Reaktionsschritt auswirken;  $K_{1,H}/K_{1,D} \approx 1.14 - 1.17$ .

Eine konzertierte pericyclische Reaktion sollte hingegen einen großen KIE und eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen.

Die E/Z -Stereoselektivität wird bestimmt durch

- die Konformation des Ens im Übergangszustand,
- endo, exo - Anordnung der Reaktanden,
- Wechselwirkung der Enophilsubstituenten ( $R^1, R^2$ ) mit den Substituenten des Ens ( $R^3$ ).

Die E/Z - Stereoselektivität wird wenig beeinflusst durch

- die Reaktionstemperatur,
- cis/trans - Konfiguration des Enophils.

Die Frage des Reaktionsmechanismus kann durch diese Ergebnisse nicht geklärt werden, denn sowohl für die pericyclische Reaktion, wie auch für eine schrittweise Reaktion sind diese Ergebnisse zu rationalisieren.

Die Regioselektivität wird durch polare und sterische Substituenteneinflüsse bestimmt. Die elektronischen Substituen-

teneinflüsse auf die Regioselektivität, sowie Substituenteneinflüsse auf die Reaktivität sind mit der FMO - Methode qualitativ erklärbar. Ein pericyclischer Reaktionsverlauf ist damit zu vereinbaren.

Der sterische Effekt der Enophilsubstituenten wirkt sich stärker auf die C-C-Bindungsbildung als auf die H-Übertragung aus. Für den Fall des konzertiert, pericyclischen Reaktionsverlaufs ergeben sich acht mögliche Übergangszustände (die zu den vier regio- und stereoisomeren Addukten führen können). Über die quantitativen Anteile dieser Übergangszustände kann im Rahmen dieser Arbeit nichts ausgesagt werden. Dazu wären zusätzliche Kenntnisse über endo/exo Verhältnisse erforderlich.

Für den Fall eines stufenweisen Reaktionsverlaufs wurden die thermochemischen Daten zur Bildung der beiden regioisomeren Diradikale nach der Methode von Benson abgeschätzt. Versuchsergebnisse und berechnete thermochemische Daten sind nur unter zusätzlichen Annahmen in Übereinstimmung zu bringen. Die gefundenen Versuchsergebnisse machen deutlich, daß ein diradikalischer Reaktionsverlauf der En-Reaktion durchaus möglich ist. Eine endgültige Unterscheidung zwischen den reaktionsmechanistischen Alternativen erscheint mit dem gegenwärtigen Datenmaterial noch nicht möglich.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Allgemeines

##### 3.1.1 Verwendete Geräte für die Gaschromatographie

Die reaktionskinetischen Versuche, sowie die gaschromatographische Überwachung und Optimierung der präparativen Versuche wurden auf einem Gaschromatographen Carlo Erba Fractovap 2300 ausgeführt. Die Splitinjektion ( 1:100 ) erfolgte auf :

- a) J+W Scientific-Kapillare, DB wax, 60m, 0.32 mm ID oder
- b) J+W Scientific-Kapillare, DB 1, 60m, 0.25 mm ID
- c) Supelco SP-2560 -Kapillare, 100 m, 0.25 mm ID  
jeweils mit 0.25µm Filmdicke.

Trärgas: Wasserstoff

Detektor: FID

Verwendete GC-Integratoren: Spectra Physics 4270

(hauptsächlich)

Hewlett Packard 3390 A

(Peak-Weite: für Kapillar-GC  
angegebener Wert.

Rauschunterdrückung: Durch  
automatische Skalierung.)

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich der Retentionsdaten von GC-MS-Untersuchungen, sowie durch die dazugehörenden Massenspektren. Ferner wurden Referenzproben den Reaktionslösungen zugesetzt.

##### 3.1.2. Weitere Geräte zur Analyse und zu präparativen Arbeiten

Massenspektroskopie: System MAT 212 Finnegan MAT (70 eV) mit kombinierter Ionenquelle EI/CI. Dazu Varian 3700-Gaschromatograph mit offener Kopplung. Trärgas: He

NMR-Spektroskopie: a) Bruker WP 80 (80 MHz), b) Bruker AM 300 (300 MHz), TMS als innerer Standard.

Brechungsindices: Zeiss-Abbe-Refraktometer.

Siede- und Schmelzpunkbestimmung: Apparatur nach Dr. Totolli (Büchi SMP 20); alle Werte sind unkorrigiert.

Präparative Gaschromatographie: Carlo Erba, Fractovap 2450, Trennung auf Stahlsäule mit 10% XE-30 auf Chromosorb P.

Feindestillation: Fischer Spaltrohrsystem HMS 500

### 3.1.3. Konkurrenzkinetische Versuche.

Alle Versuche zur Reaktionskinetik werden nach der statischen Methode in Glasampullen aus Duranglas durchgeführt. Die Länge der Ampullen beträgt 12 cm, der Außendurchmesser 5 mm, der Innendurchmesser 3mm. Das Volumen ist somit ca. 0.85 ml.

Vor der Verwendung werden die Glasröhrchen durch stundenlanges Einwirken von konz.  $\text{HNO}_3$ , Neutralspülen mit dest. Wasser, sowie Trocknung im Trockenschrank gereinigt.

Eine versuchsweise Silylierung der Glasrohrinnenfläche brachte keine Änderung der Reaktivität, sodaß oberflächenkatalytische Einflüsse auszuschließen sind (siehe 3.3).

Die Glasröhrchen werden mit jeweils 0.3 ml Eduktlösung befüllt. Der Druck, bei dem die Reaktion abläuft, entspricht also dem Dampfdruck des Lösungsmittels über der flüssigen Phase.

Um den Einfluß von Sauerstoff auszuschließen, werden die befüllten Ampullen in flüssigem Stickstoff eingefroren, der Gasraum über der Eduktlösung evakuiert, und sodann wieder mit Stickstoff gefüllt. Die Probe wird aufgetaut und es wird ca. 20 Minuten gewartet, um einen Gasaustausch mit der flüssigen Phase zu gewährleisten. Dieser Vorgang wird viermal wiederholt, bevor die Ampullen im eingefrorenen, evakuierten Zustand mittels Gebläsebrenner bei möglichst kalter Flamme eingeschmolzen werden.

Die Ampullen werden zu den Umsetzungen unter identischen Bedingungen in einen Ultrathermostaten (Haake N3 B oder Julabo HC, Temperaturkonstanz  $\pm 0.1 \text{ K}$ ) gegeben. Das Badme-

dium ist Silikonöl ( Baysilon PH 300 ). Die einzelnen Glasampullen sind von oben und unten offenen Stahlmänteln umgeben und tauchen vollständig in das Öl ein. Innerhalb der Stahlröhren konnte kein vertikaler Temperaturgradient festgestellt werden. Die Reaktion wird nach Ablauf der Reaktionszeit durch Abschrecken der Ampullen in Wasser schnell gestoppt.

#### 3.1.4. Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Ergebnisse

Am Beispiel der Reaktion :

Acrylsäuremethylester + 1-Hepten  $\longrightarrow$  Addukte / 200°C, 20h

wird die Genauigkeit der gaschromatographischen Methode gezeigt. Es werden 10 Gaschromatogramme der gleichen Probe aufgenommen. Die Probe enthält die vier Addukte (E)-4d, (Z)-4d, (E)-5d, (Z)-5d .

GC-Bedingungen siehe 3.2.2.1.

1.Produkt (E)-4d ( trans-5-Decensäuremethylester )

relative Menge gebildetes Produkt ( Mittelwert ) : 0.20898 g

Standardabweichung (  $\sigma_{n-1}$  ) : 0.003625 g = 1.73%

2.Produkt (Z)-4d ( cis-5-Decensäuremethylester )

relative Menge gebildetes Produkt ( Mittelwert ) : 0.045352 g

Standardabweichung (  $\sigma_{n-1}$  ) : 0.000768 g = 1.69%

3.Produkt (E)-5d ( trans-2-Methyl-4-nonensäuremethylester )

relative Menge gebildetes Produkt ( Mittelwert ) : 0.064345 g

Standardabweichung (  $\sigma_{n-1}$  ) : 0.001088 g = 1.69%

4.Produkt (Z)-5d ( cis-2-Methyl-4-nonensäuremethylester )

relative Menge gebildetes Produkt ( Mittelwert ) : 0.016982 g

Standardabweichung (  $\sigma_{n-1}$  ) : 0.000326 g = 1.91 %

Produkt 3 und 4 konnten auf der Kapillare nicht vollständig getrennt werden, dennoch ist die Integrationsmethode auch hier noch gut genug, sodaß in allen Fällen eine Standardabweichung < 2 % angenommen werden kann.

### 3.1.5. Silylierung der Duranglasreaktoroberfläche

Zur Überprüfung oberflächenkatalytischer Einflüsse wurde eine Silylierung der Glasoberflächen nach einer von Malwitz 93) ausgearbeiteten Methode durchgeführt.

Nach Vorreinigung mit Aceton werden die Glasröhrchen "sauer" gespült. Dazu wird jede Ampulle halb mit 1n HCL gefüllt, verschlossen und 20 Stunden unter gelegentlichem Wenden auf 180° erhitzt. Nach dem Öffnen werden die Ampullen mit dest. Wasser bis zur Neutralität gespült und getrocknet.

Die so vorgereinigten Glasröhrchen werden mit einer Mischung aus Hexamethyldisilazan und Trimethylchlorsilan in trockenem Pyridin ( 3:1:9 v/v/v ) unter Stickstoff zu 1/3 gefüllt, verschlossen und auf 150° erhitzt. Anschließend werden die Glasröhrchen mehrfach mit Dichlormethan p.a. gespült und danach getrocknet.

Da bei einigen Umsetzungen in dem beobachteten Temperaturbereich radikalische Nebenreaktionen ablaufen, wurde nach Möglichkeiten gesucht diese zurückzudrängen. Am System Acrylsäuremethylester, 1-Hepten wurden folgenede Inhibitoren getestet: Hydrochinon, 2,6-Ditertbutyl-4-methylphenol, Pyrogallol. Dabei stellte sich Hydrochinon als der beste Radikalfänger heraus. Es konnte eine Abnahme radikalischer Reaktionen bis zu einem Zusatz von 5 Gew.% beobachtet werden, sodaß 0.015g Hydrochinon vor dem Befüllen mit Eduktlösung in jedes Glasröhrchen eingewogen wurde.

Die Eduktlösungen wurden im Molverhältnis 1:4 Ester/1-Hepten gemischt.

### 3.1.6. Hydrierung von Reaktionsmischungen

Ein Tropfen der Reaktionslösung wird aus der aufgebrochenen Glasampulle genommen und in einen 25 ml-Kolben gegeben. Dazu gibt man 1 - 2 ml Cyclohexan oder Octan, sowie eine Spatelspitze Palladium-Katalysator ( Palladium auf Aktivkohle ). Der Kolben wird zunächst mit Argon, sodann mit Wasserstoff begast, und verschlossen. Die Lösung wird 24 Stunden magne-

tisch gerührt, der Katalysator wird abfiltriert und die Lösung wird zur GC- und GC-MS-Analyse eingesetzt.

### 3.1.7. Interpretation der Massenspektren der En - Reaktionsprodukte<sup>100)</sup>.

Die Massenspektren der E/Z - stereoisomeren En - Addukte, bei denen in der Alkylkette die Doppelbindungen entweder trans- oder cis - ständig vorkommen, zeigen jeweils die gleichen Fragmentierungen und unterscheiden sich nur sehr geringfügig in den Intensitäten der Fragmentionen, sodaß im Spektrenanhang für ein Stereoisomerenpaar nur ein Massenspektrum abgebildet wird. Die Zuordnung geschah nach <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischer Analyse eines exemplarischen präparativen Ansatzes ( siehe Kap3.4.5.) 22).

Bei fast allen Addukten ist ein kleiner Molpeak zu erkennen. Ein großer Molpeak wird bei dem Addukt 3a, 2-Hexenylbernsteinsäureanhydrid, beobachtet. Das cyclische Anhydrid bildet offenbar ein relativ stabiles Radikalkation. Lediglich die Addukte 4g, 5g, 4h, 5h ( siehe auch Tab.3.2.2.), welche die voluminösen Isopropyl- bzw. Tert.-butylgruppen enthalten, zeigen keinen Molpeak.

Alle Methylester zeigen die für diese Verbindungsklasse signifikanten Peaks M-31, M-32 durch Abspaltung von Methoxyradikalen bzw. Methanol. Die aromatischen En - Addukte, gebildet aus den Zimtsäuremethylesterderivaten, zeigen im Massenspektrum die Bildung von Tropyliumkationen als intensive Peaks.

Werden durch die En - Reaktion Regioisomere gebildet, so kann man diese gut anhand der Massenspektren unterscheiden. Die wichtigste massenspektrometrische Reaktion zur Identifizierung der Regioisomeren ist die McLafferty - Umlagerung, die intensive Peaks im Massenspektrum liefert.

Die positive Ladung kann dabei an beiden Fragmenten auftreten, bei Carbonylverbindungen trägt jedoch gewöhnlich das entstehende Enol die Ladung .

Gelegentlich können Fragmentierungen an den Verzweigungsstellen beobachtet werden, welche ebenfalls charakteristische Peaks zur Strukturaufklärung liefern.

### 3.1.8. Interpretation der Massenspektren der 1-Alken - Dimeren

Die Strukturen der bei der Dimerisierung entstehenden ungesättigten aliphatischen Verbindungen sind anhand der Massenspektren nicht eindeutig zu klären. Die E/Z - Stereoisomeren zeigen auch hier jeweils das gleiche Spektrum, die Regioisomeren bzw. Nebenprodukte haben die gleichen, für Olefine typischen Zerfallsreihen mit ähnlichen Peakintensitäten<sup>94</sup>).

Die Zuordnung erfolgte gaschromatographisch durch Vergleichsverbindungen

Bei den verzweigten En - Dimeren 7 erkennt man im besonderen Maße die massenspektrometrische Retro - En - Reaktion, die McLafferty - Umlagerung, wobei monomere 1-Alkene rückgebildet werden.

Im Spektrenanhang sind exemplarisch die 1-Octen-Dimeren abgebildet.

### 3.2. Konkurrenzkinetische Versuche

#### 3.2.1. Maleinsäureanhydrid + 1-Hexen

ca. 1 molare Eduktlösung, bestehend aus :

1. 2.451 g Maleinsäureanhydrid ( Merck,800408)
2. 1-Hexen ( frisch destilliert, Merck,820639 ),zusammen ca.25 ml

Reaktionstemperaturen : 140, 160, 170, 180, 190, 200, 220, °C.

Reaktionszeit : 1 Stunde

GC-Bedingungen : Kapillare DB-Wax 60m,

90° : 20 min, 5°/min → 240°

Produkte : 1. E-3a , (E)- 2-Hexenylbernsteinsäureanhydrid

Rt : 7.93

2. Z-3a , (Z) - 2-Hexenylbernsteinsäureanhydrid

Rt : 8.17

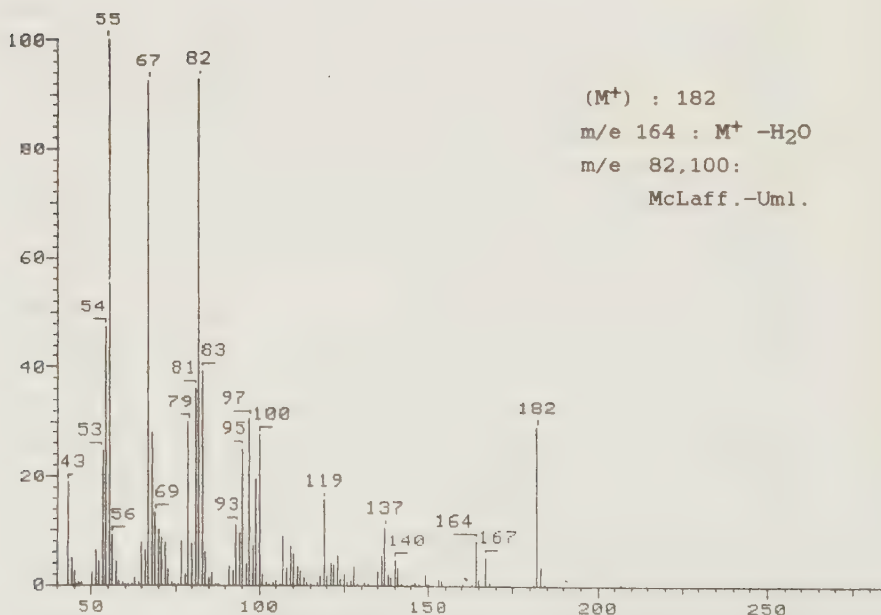


Abb.3.2.1.1.: Massenspektrum von (E)-2-Hexenylbernsteinsäureanhydrid (Identisch dem Z-Isomer)

### 3.2.2.: Maleinsäuredimethylester + 1-Hexen

Eduktlösung bestehend aus :

1. 3.603g Maleinsäuredimethylester ( Fluka 63250, frisch destilliert.

2. 1-Hexen (frisch destilliert, Merck 820639 ), zusammen 25 ml.

Reaktionstemperaturen : 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220 °C.

Reaktionszeit : 1 Stunde

Produkte :

1. E-3b , (E) - 2-Hexenylbernsteinsäure-  
dimethylester, Rt.: 28.39

2. Z-3b , (Z) - 2-Hexenylbernsteinsäure-  
dimethylester, Rt.: 28.73

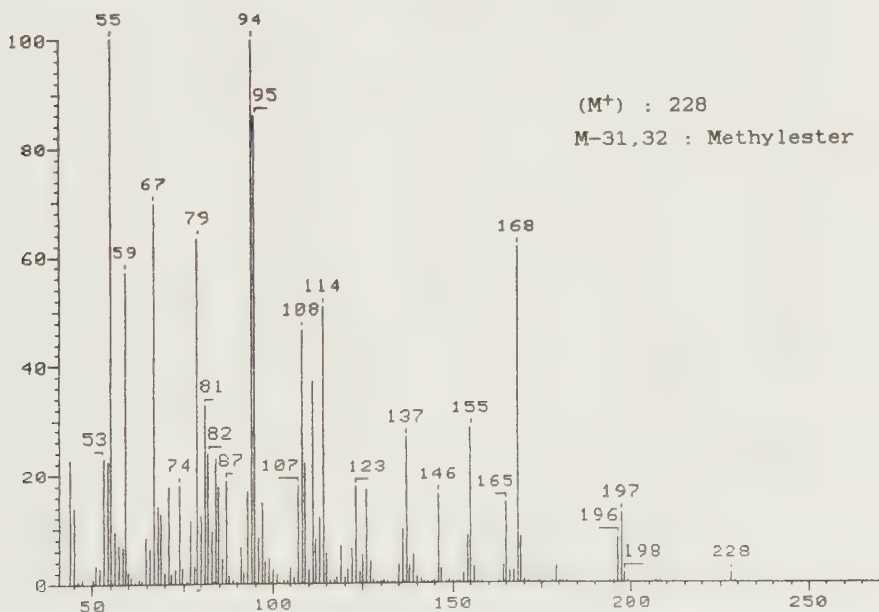


Abb.4.3.2.: (E)-2-Hexenylbernsteinsäuredimethylester, identisch dem Z-Isomer

### 3.2.3. Fumarsäuredimethylester + 1-Hexen

ca. 1 molare Eduktlösung, bestehend aus :

1. 3.603 g Fumarsäuredimethylester ( Merck 820583 )
2. 1-Hexen ( frisch destilliert, Merck,820639 ),zusammen ca.25 ml

Reaktionstemperaturen : 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200,210, 220, °C.

Reaktionszeit : 1 Stunde

GC-Bedingungen : Kapillare DB-Wax 60m,

90° : 20 min, 5°/min  $\longrightarrow$  240°

Produkte : entsprechen denen von 3.2.2.

Tab.3.2.3.1.: Relative Peakintensitäten

| T (°C) | E/Z ( <u>3a</u> ) | E/Z ( <u>3b</u> ) | E/Z ( <u>3c</u> ) |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 140    | 4.709             | 6.543             | 6.522             |
| 150    |                   | 6.195             | 6.662             |
| 160    | 4.487             | 6.437             | 7.040             |
| 170    | 4.677             | 6.474             | 6.682             |
| 180    | 4.675             | 6.440             | 6.885             |
| 190    | 4.381             | 6.439             | 6.760             |
| 200    | 4.279             | 6.336             | 6.563             |
| 210    |                   | 6.114             | 6.429             |
| 220    | 4.283             | 5.937             | 6.493             |
| 230    |                   |                   | 6.290             |

Massenspektren: entsprechen dem unter 3.2.2.

### 3.2.4. Acrylsäuremethylester + 1-Hepten

Eduktlösung bestehend aus :

1. 11.78 g 1-Hepten (frisch destilliert, Aldrich H-320-8)
2. 2.5827g Acrylsäuremethylester (frisch destilliert, Merck 800841)
3. 0.0318g n-Tetradekan (Standard, Merck 9608)
4. 0.015 g Hydrochinon

Reaktionstemperaturen : 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250 °C

Reaktionszeit : 4 Stunden

GC-Bedingungen : DB-Wax-Kapillare 60m,

70°:3 min  $\longrightarrow$  3°/min  $\longrightarrow$  180°  $\longrightarrow$  15°/min  $\longrightarrow$  240°

Produkte : 1. E-4d , (E)-5-Decensäuremethylester

Rt : 17.25

2. Z-4d , (Z)-5-Decensäuremethylester

Rt : 16.83

3. E-5d , (E)-2-Methyl-4-nonensäuremethylester

Rt : 11.60

4. Z-5d , (Z)-2-Methyl-4-nonensäuremethylester

Rt : 12.14

Tab.3.2.4.1.: relative Peakintensitäten

| T (K) | E- <u>4d</u> | Z- <u>4d</u> | E- <u>5d</u> | Z- <u>5d</u> |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 453   | 1            | 0.1742       | 0.2606       | 0.0594       |
| 463   | 1            | 0.1805       | 0.2785       | 0.0646       |
| 473   | 1            | 0.1879       | 0.2971       | 0.0707       |
| 483   | 1            | 0.1901       | 0.3069       | 0.0745       |
| 493   | 1            | 0.1930       | 0.3208       | 0.0796       |
| 503   | 1            | 0.2008       | 0.3413       | 0.0875       |
| 513   | 1            | 0.2092       | 0.3424       | 0.0894       |
| 523   | 1            | 0.2127       | 0.3522       | 0.0937       |

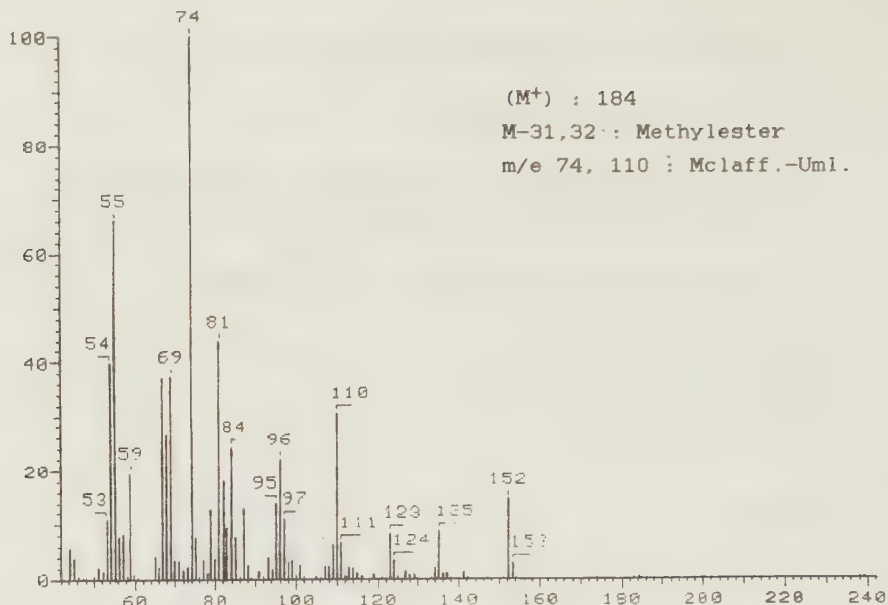


Abb.3.2.4.1.: MS von (E)-5-Decensäuremethylester, (E)-4d, entspricht (Z)-4d.

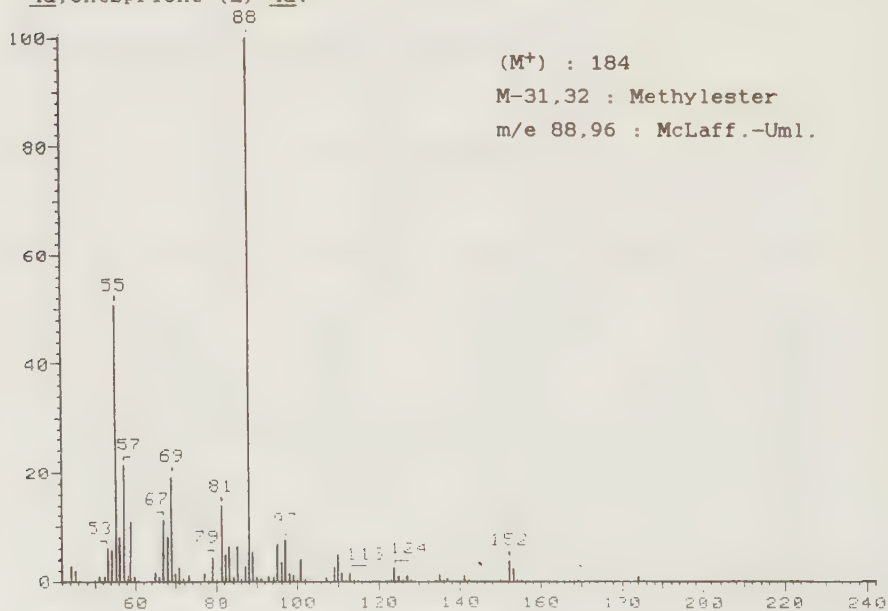


Abb.3.2.4.2.: MS von (E)-2-Methyl-4-nonensäuremethylester, (E)-5d, entspricht (Z)-5d.

### 3.2.5. Crotonsäuremethylester + 1-Hepten

Eduktlösung bestehend aus :

1. 5.893 g 1-Hepten (frisch destilliert, Aldrich H-320-8)
2. 1.505 g Crotonsäuremethylester (frisch destilliert, Merck 800841)
3. 0.0248 g n-Tetradekan (Standard, Merck 9608)
4. 0.015 g Hydrochinon

Reaktionstemperaturen : 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250 °C

Reaktionszeit : 20 Stunden

GC-Bedingungen : Supelco SP 2560 - Kapillare 100 m,

70°:10 min → 3°/min → 180° → 15°/min → 240°

- Produkte :
1. E-4e , (E)-3-Methyl-5-Decensäuremethylester  
Rt : 15.28
  2. Z-4e , (Z)-3-Methyl-5-Decensäuremethylester  
Rt : 15.71
  3. E-5e , (E)-2-Ethyl-4-nonensäuremethylester  
Rt : 13.63
  4. Z-5e , (Z)-2-Ethyl-4-nonensäuremethylester  
Rt : 14.06

Tab.3.2.5.1.: relative Peakintensitäten

| T (K) | E- <u>4e</u> | Z- <u>4e</u> | E- <u>5e</u> | Z- <u>5e</u> |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 463   | 1            | 0.2075       | 0.3177       | 0.0396       |
| 473   | 1            | 0.2222       | 0.3317       | 0.0431       |
| 483   | 1            | 0.2079       | 0.3518       | 0.0482       |
| 493   | 1            | 0.2105       | 0.3709       | 0.0494       |
| 503   | 1            | 0.2146       | 0.3761       | 0.0531       |
| 513   | 1            | 0.2109       | 0.3793       | 0.0532       |
| 523   | 1            | 0.2075       | 0.4362       | 0.0607       |

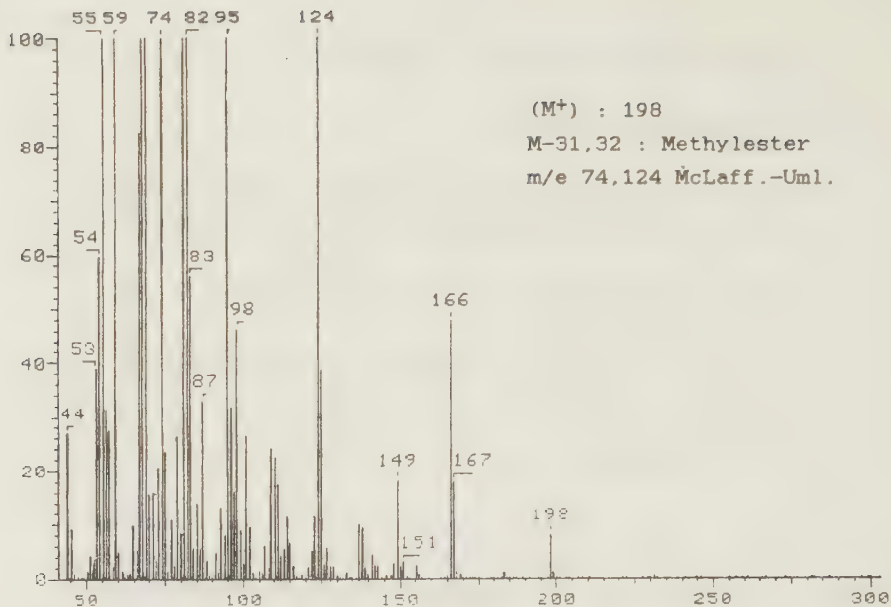


Abb.:3.2.5.1.:MS von (E)-3-Methyl-5-decensäuremethylester, (E)-4e, entspricht (Z)-4e.

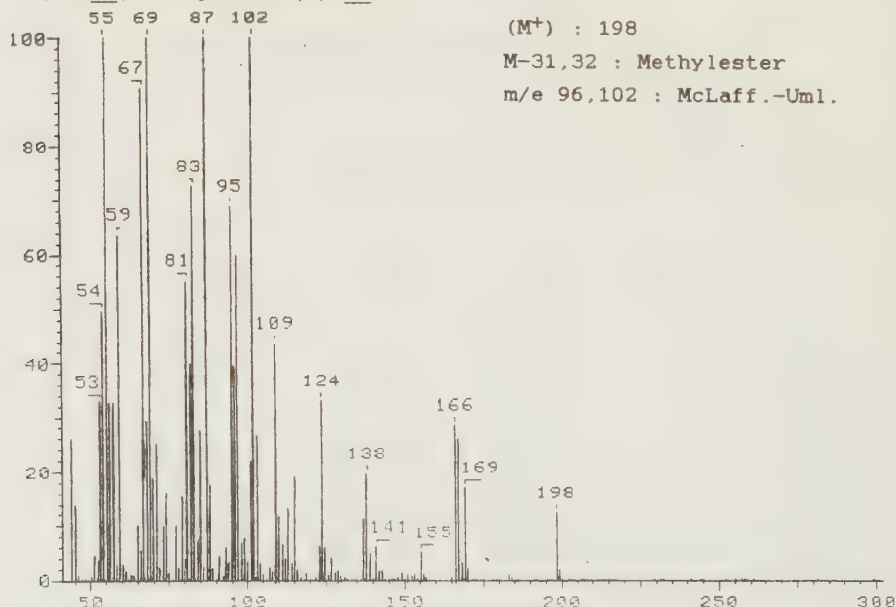


Abb.3.2.5.2.: MS von (E)-2-Ethyl-4-nonensäuremethylester, (E)-5e, entspricht (Z)-5e.

### 3.2.6. trans-2-Pentensäuremethylester + 1-Hepten

Eduktlösung bestehend aus :

1. 5.891 g 1-Hepten (frisch destilliert, Aldrich H-320-8)
2. 1.7108g 2-Pentensäuremethylester ( Darstellung s.u. )
3. 0.0224g n-Tetradekan (Standard, Merck 9608)
4. 0.015 g Hydrochinon

Reaktionstemperaturen : 180, 200, 210, 220, 230, 240, 250 °C

Reaktionszeit : 20 Stunden

GC-Bedingungen : Supelco SP 2560 - Kapillare 100 m,

70°:10 min → 3°/min → 180° → 15°/min → 240°

- Produkte : 1. E-4f , (E)-3-Ethyl-5-Decensäuremethylester  
Rt : 19.71
2. Z-4f , (Z)-3-Ethyl-5-Decensäuremethylester  
Rt : 20.08
3. E-5f , (E)-2-Propyl-4-nonensäuremethylester  
Rt : 18.00
4. Z-5f , (Z)-2-Propyl-4-nonensäuremethylester  
Rt : 18.38

Tab.3.2.6.1.: relative Peakintensitäten

| T (K) | E- <u>4f</u> | Z- <u>4f</u> | E- <u>5f</u> | Z- <u>5f</u> |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 473   | 1            | 0.1938       | 0.4109       | 0.0642       |
| 483   | 1            | 0.1855       | 0.4293       | 0.0626       |
| 493   | 1            | 0.1912       | 0.4571       | 0.0676       |
| 503   | 1            | 0.1876       | 0.4657       | 0.0669       |
| 513   | 1            | 0.1908       | 0.4715       | 0.0723       |
| 523   | 1            | 0.1942       | 0.4920       | 0.0766       |

#### Darstellung von trans-2-Pentensäure<sup>95a)</sup>

In einem 500-ml-Kolben werden 124.5 g ( 1.2 mol ) Malonsäure in 180 ml trockenem Pyridin gelöst. Es werden 58 g ( 1.0 mol ) Propionaldehyd und 8.5 g ( 0.1 mol ) Piperidin hinzugegeben. Die Mischung wird unter Rückfluß erhitzt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen gießt man auf Eis/konz.Salzsäure, trennt die organische Phase ab und extrahiert mehrfach mit Ether. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute : 66 g = 66 %

Siedepunkt : 103 - 105 °C / 18 Torr

174 °C / 760 Torr

Brechungsindex  $n_D^{20}$  : 1.447

#### Darstellung von trans-2-Pentensäuremethylester

Man versetzt 25 g ( 0.25 mol ) trans-2-Pentensäure mit 24 g ( 0.75 mol ) Methanol, 75 ml Tetrachlorkohlenstoff und 1.25 g Toluolsulfonsäure. Die Reaktionslösung wird unter Rückfluß 24 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wäscht man die organische Phase mit Wasser, wässriger Hydrogencarbonatlösung, und wiederum mit Wasser. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute : 18 g = 64 %

Siedepunkt : 51 °C / 18 Torr

135 °C / 760 Torr (Lit.:144-145°C/760 Torr<sup>95b)</sup>)

Brechungsindex  $n_D^{20}$  : 1.431

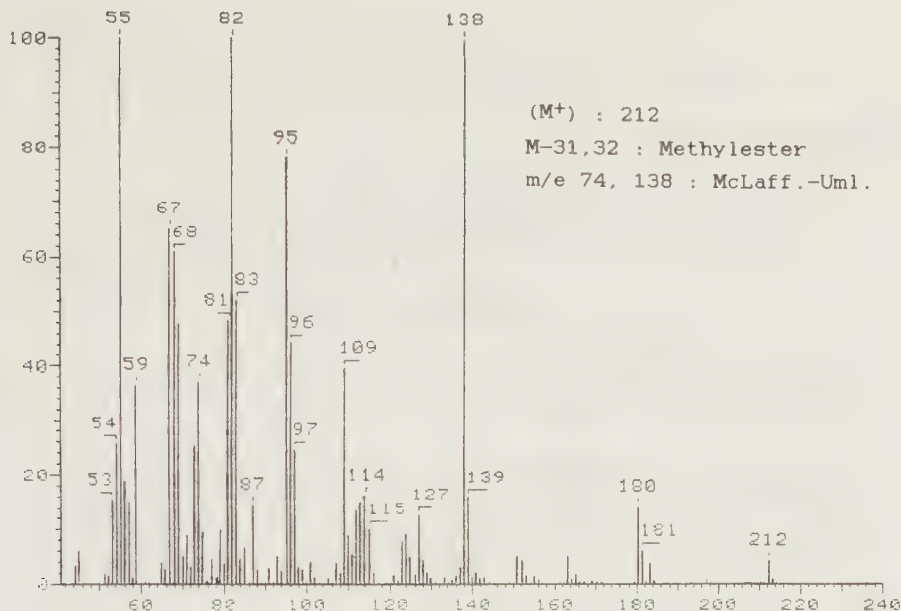


Abb.3.2.6.1.: MS von (E)-3-Ethyl-5-decensäuremethylester, (E)-4f, entspricht (Z)-5f.

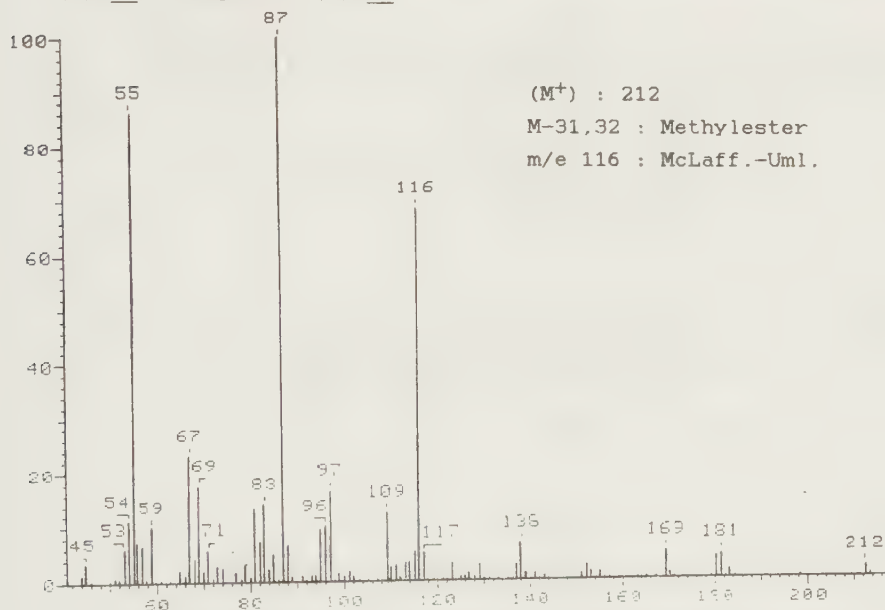


Abb.3.2.6.2.: MS von (E)-2-Propyl-4-nonensäuremethylester, (E)-5f, entspricht (Z)-5f.

### 3.2.7. trans-4-Methyl-2-pentensäuremethylester + 1-Hepten

Eduktlösung bestehend aus :

1. 1.280 g 1-Hepten (frisch destilliert, Aldrich H-320-8)
  2. 1.2815 g 4-Methyl-2-pentensäuremethylester ( Darstellung  
s.u.)
  3. 0.0193 g n-Dodecan (Standard, Merck 9658)
  4. 0.015 g Hydrochinon
- Reaktionstemperaturen : 210, 220, 230, 240, 250 °C  
Reaktionszeit : 20 Stunden

Vor der gaschromatographischen Untersuchung werden die einzelnen Proben hydriert, da sich im unhydrierten Adduktgemisch keine eindeutigen Zuordnungen treffen lassen.

GC-Bedingungen : DB-1-Kapillare 30m,

70°:3 min → 3°/min → 180° → 15°/min → 240°

- Produkte : 1. 4g , 3-iso-Propyl-Decansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)  
Rt : 17.23
2. 5g , 2-iso-Butyl-nonansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)  
Rt : 15.43

Tab.3.2.7.1.: relative Peakintensitäten. Angegeben sind die Verhältnisse der Summen der E,Z-Stereoisomeren.

| T (K) | <u>Σ4g</u> | <u>Σ5g</u> |
|-------|------------|------------|
| 483   | 1          | 3.571      |
| 493   | 1          | 2.857      |
| 503   | 1          | 2.381      |
| 513   | 1          | 2.222      |
| 523   | 1          | 2.041      |

#### Darstellung von trans-4-Methyl-2-pentensäure

Die Reaktion wird analog 3.2.6. ausgeführt.

Eingesetzte Mengen : 37.6 g ( 0.36 mol ) Malonsäure

60 ml Pyridin

21.6 g ( 0.3 mol ) Isobutyraldehyd

1.8 g ( 0.03 mol ) Piperidin

Ausbeute : 19.2 g = 56 %

Siedepunkt : 110 -112 °C / 18 Torr

#### Darstellung von trans-4-Methyl-2-pentensäuremethylester

Die Reaktion wird analog 3.2.6. ausgeführt.

Eingesetzte Mengen : 11.4 g ( 0.1 mol ) trans-4-Methyl-2-pentensäure, 9.6 g ( 0.1 mol ) Methanol, 30 ml Tetrachlorkohlenstoff, 0.5 g Toluolsulfonsäure.

Ausbeute : 7.7 g = 60 %

Siedepunkt : 65 - 66°C/18 Torr (Lit:51°C/11 Torr<sup>95c</sup>)

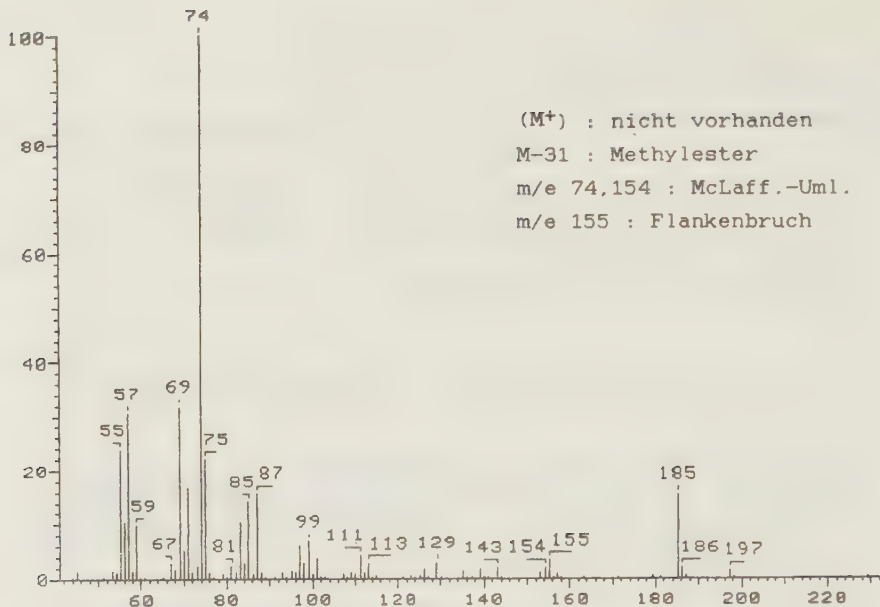


Abb.3.2.7.1.: MS von 3-iso-Propyldecansäuremethylester, 4g

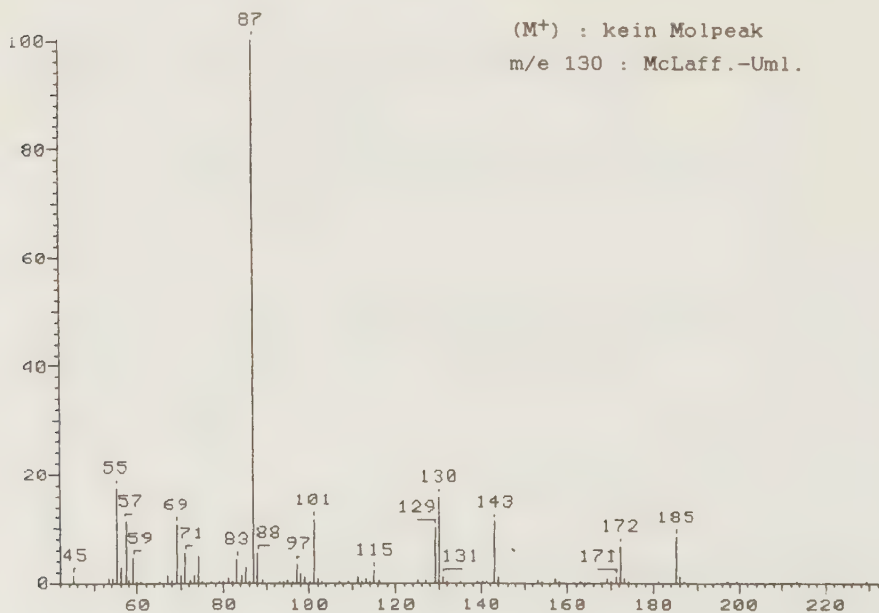


Abb.3.2.7.2.: MS von 2-iso-Propyl-decansäuremethylester, 5g

### 3.2.8. trans-4,4-Dimethyl-2-pentensäuremethylester + 1-Hepten

Eduktlösung bestehend aus :

1. 3.9271 g 1-Hepten (frisch destilliert, Aldrich H-320-8)
2. 1.249g 4,4-Dimethyl-2-pentensäuremethylester (Darstellung s.u.)
3. 0.0202 g n-Dodecan (Standard, Merck 9658)
4. 0.015 g Hydrochinon

Reaktionstemperaturen : 200, 210, 220, 230, 240 °C

Reaktionszeit : 20 Stunden

Die E-Z-Stereoisomeren Addukte konnten gaschromatographisch nicht vollständig getrennt werden, daher wurden sie zusammen integriert.

GC-Bedingungen : DB-1-Kapillare 30m,

70°:3 min → 3°/min → 180° → 15°/min → 240°

- Produkte :
1. E-4h , (E)-3-tert-Butyl-5-decensäuremethylester, Rt : 20.05
  2. Z-4h , (Z)-3-tert-Butyl-5-decensäuremethylester, Rt : 20.05
  3. E-5h , (E)-2-Neopentyl-4-nonensäuremethylester, Rt : 15.99
  4. Z-5h , (Z)-2-Neopentyl-4-nonensäuremethylester, Rt : 16.15

Tab.3.2.8.1.: relative Peakintensitäten. Angegeben sind die Verhältnisse der Summen der E,Z-Stereoisomeren.

| T (K) | <u>Σ4h</u> | <u>Σ5h</u> |
|-------|------------|------------|
| 473   | 1          | 2.703      |
| 483   | 1          | 2.857      |
| 493   | 1          | 2.703      |
| 503   | 1          | 2.703      |
| 513   | 1          | 2.777      |

### Darstellung von trans-4,4-Dimethyl-2-pentensäure

Die Reaktion wird analog 3.2.6. ausgeführt..

Eingesetzte Mengen : 62.4 g ( 0.6 mol ) Malonsäure  
90 ml Pyridin  
43 g ( 0.5 mol ) Pivaldehyd  
4.25 g ( 0.05 mol ) Piperidin

Ausbeute : 2.8 g = 4.4 %

Siedepunkt : 76 - 78 °C / 1 Torr

### Darstellung von trans-4,4-Dimethyl-2-pentensäuremethylester

Die Reaktion wird analog 3.2.6. ausgeführt.

Eingesetzte Mengen : 2.8 g ( 0.022 mol ) trans-4,4-Dimethyl-  
2-pentensäure, 2 ml Methanol, 6.5 ml Tetrachlorkohlenstoff,  
0.11 g Toluolsulfonsäure.

Ausbeute : 1.41 g = 45 %

Siedepunkt : 122 - 125 °C / 18 Torr

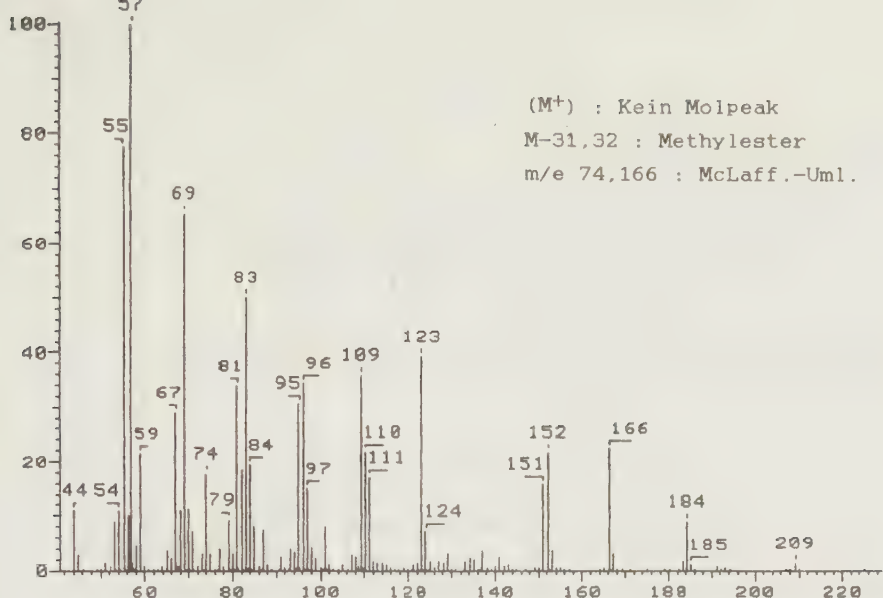


Abb.3.2.8.1.: MS von (E,Z)-3-tert-Butyl-5-decensäuremethylester, (E,Z)-4h, Isomerengemisch.

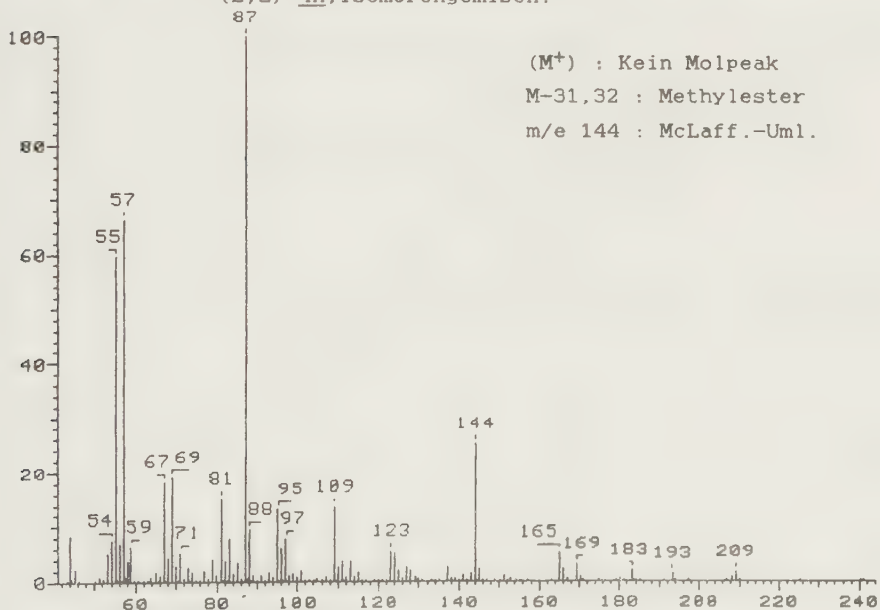


Abb.3.2.8.2.: MS von (E,Z)-3-Neopentyl-4-nonensäuremethylester, (E,Z)-5h, Isomerengemisch.

### 3.2.9. Zimtsäuremethylester + 1-Hepten

Eduktlösung bestehend aus :

1. 12.30 g 1-Hepten (frisch destilliert, Aldrich H-320-8)
2. 3.184 g Zimtsäuremethylester (Ega,13376-0)
3. 0.0242 g n-Dodecan (Standard,Merck 9658)
4. 0.015 g Hydrochinon

Reaktionstemperaturen : 190,200,210,220,230,240,250,260 °C

Reaktionszeit : 20 Stunden

Vor der gaschromatographischen Untersuchung werden die einzelnen Proben hydriert, da sich im unhydrierten Adduktgemisch keine eindeutigen Zuordnungen treffen lassen.

GC-Bedingungen : DB-1-Kapillare 60m,

70°:5 min → 3°/min → 180° → 15°/min → 240°

Produkte : 1. 4i , 3-Phenyl-decansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)

Rt : 47.85

2. 5i , 2-Benzylnonansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)

Rt : 47.97

Tab.3.2.9.1.: relative Peakintensitäten. Angegeben sind die Verhältnisse der Summen der E,Z-Stereoisomeren.

| T (K) | <u>Σ4i</u> | <u>Σ5i</u> |
|-------|------------|------------|
| 463   | 1          | 1.041      |
| 473   | 1          | 1.010      |
| 483   | 1          | 0.909      |
| 493   | 1          | 0.869      |
| 503   | 1          | 0.769      |
| 513   | 1          | 0.854      |
| 523   | 1          | 0.769      |
| 533   | 1          | 0.800      |

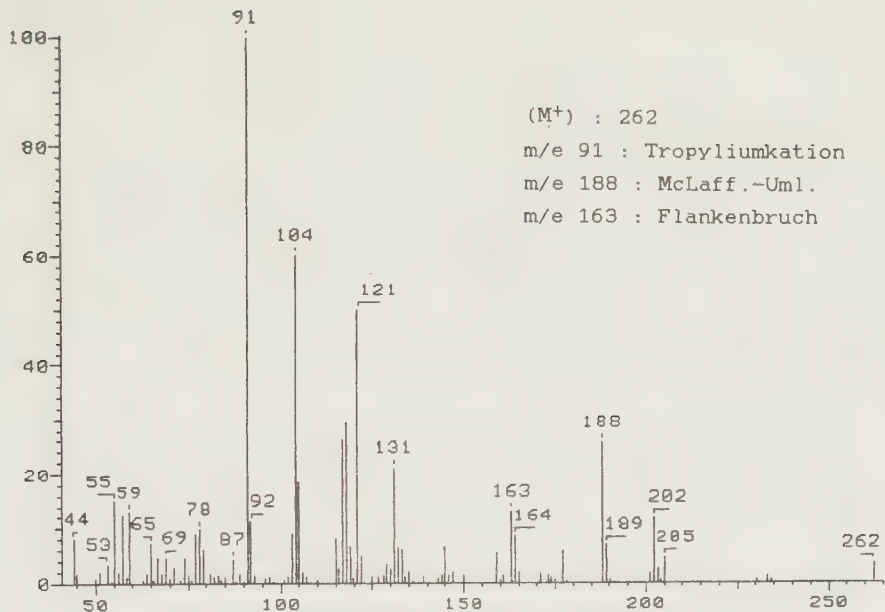


Abb.3.2.9.1.: MS von 3-Phenyl-decansäuremethylester, 4i

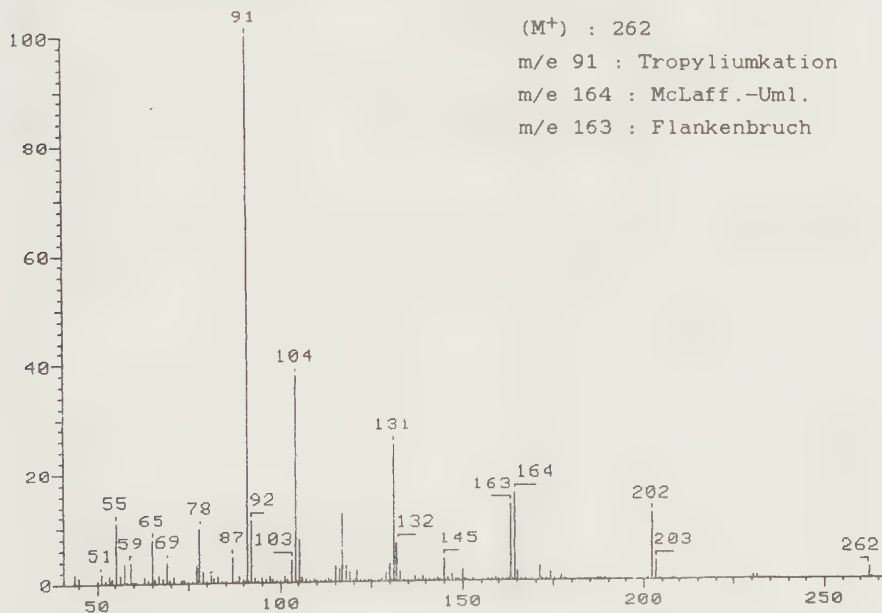


Abb.3.2.9.2.: MS von 2-Benzyl-nonansäuremethylester, 5i

### 3.2.10. p-Methylzimtsäuremethylester + 1-Hepten

Eduktlösung bestehend aus :

1. 2.461 g 1-Hepten (frisch destilliert, Aldrich H-320-8)
2. 0.691 g p-Methylzimtsäuremethylester \*
3. 0.0168 g n-Dodecan (Standard, Merck 9658)
4. 0.015 g Hydrochinon

Reaktionstemperaturen : 180, 190, 200, 220, 230, 240, °C

Reaktionszeit : 20 Stunden

Vor der gaschromatographischen Untersuchung werden die einzelnen Proben hydriert, da sich im unhydrierten Adduktgemisch keine eindeutigen Zuordnungen treffen lassen.

GC-Bedingungen : DB-1-Kapillare 30m,

70°:5 min → 3°/min → 180° → 15°/min → 240°

Produkte : 1. 4j , 3-p-Methyl-phenyl-decansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)

Rt : 27.49

2. 5j , 2-p-Methyl-Benzyl-nonansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)

Rt : 27.65

Tab.3.2.10.1.: relative Peakintensitäten. Angegeben sind die Verhältnisse der Summen der E,Z-Stereoisomeren.

| T (K) | <u>Σ4j</u> | <u>Σ5j</u> |
|-------|------------|------------|
| 453   | 1          | 0.752      |
| 463   | 1          | 0.855      |
| 473   | 1          | 0.813      |
| 493   | 1          | 0.885      |
| 503   | 1          | 0.794      |
| 513   | 1          | 0.855      |
| 523   | 1          | 0.820      |
| 533   | 1          | 0.746      |

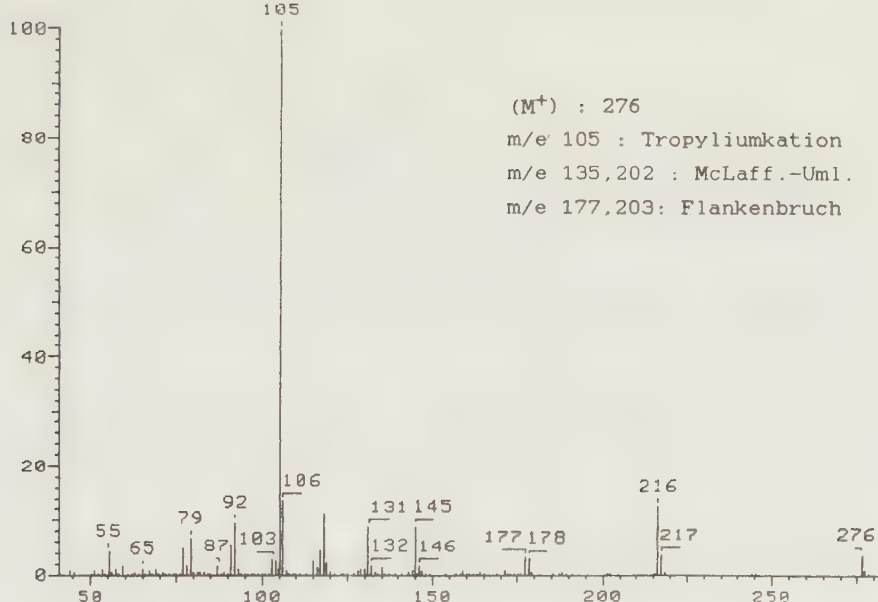


Abb.3.2.10.1.: MS von 3-p-Methylphenyldecan säuremethylester, 4j

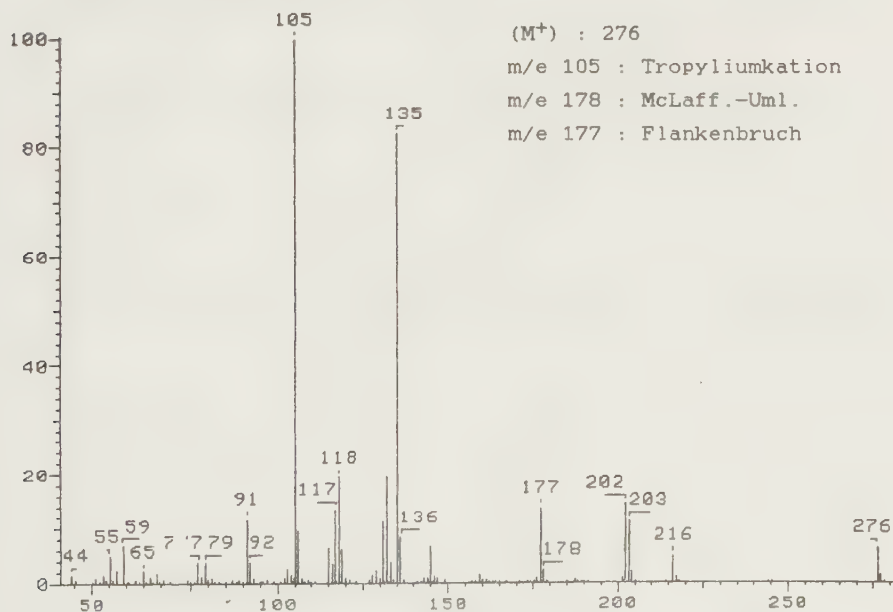


Abb.3.2.10.2.: MS von 2-p-Methylbenzylnonan säuremethylester, 5j

### 3.2.11. p-Methoxyzimtsäuremethylester + 1-Hepten

Eduktlösung            gesättigte            Lösung            von            p-Methoxyzimtsäuremethylester in 1-Hepten. Der Ester ist schwerlöslich.\*

Auswertbare Reaktionstemperaturen : 230, 240, 250, 260 °C

Reaktionszeit : 20 Stunden

Vor der gaschromatographischen Untersuchung werden die einzelnen Proben hydriert, da sich im unhydrierten Adduktgemisch keine eindeutigen Zuordnungen treffen lassen.

GC-Bedingungen : DB-1-Kapillare 30m,

70°:5 min → 3°/min → 180° → 15°/min → 240°

Produkte : 1. 4k , 3-p-Methoxy-phenyl-decansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)

Rt : 29.48

2. 5k , 2-p-Methoxy-benzyl-nonansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)

Rt : 29.63

Tab.3.2.11.1.: relative Peakintensitäten. Angegeben sind die Verhältnisse der Summen der E,Z-Stereoisomeren.

| T (K) | <u>Σ4k</u> | <u>Σ5k</u> |
|-------|------------|------------|
| 503   | 1          | 0.6410     |
| 513   | 1          | 0.6849     |
| 523   | 1          | 0.7752     |
| 533   | 1          | 0.7407     |

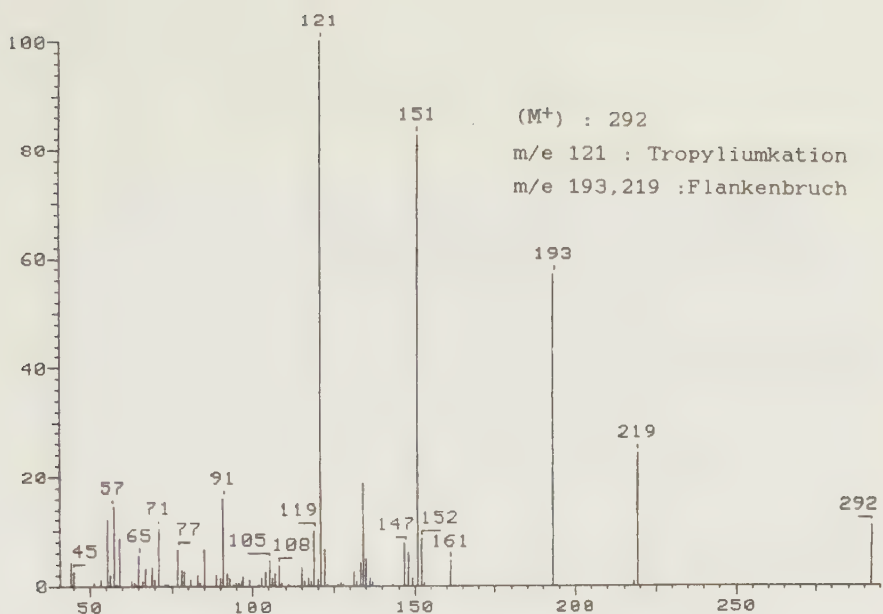


Abb.3.2.11.1.: MS von 3-p-Methoxyphenyldecanäuremethylester, 4k

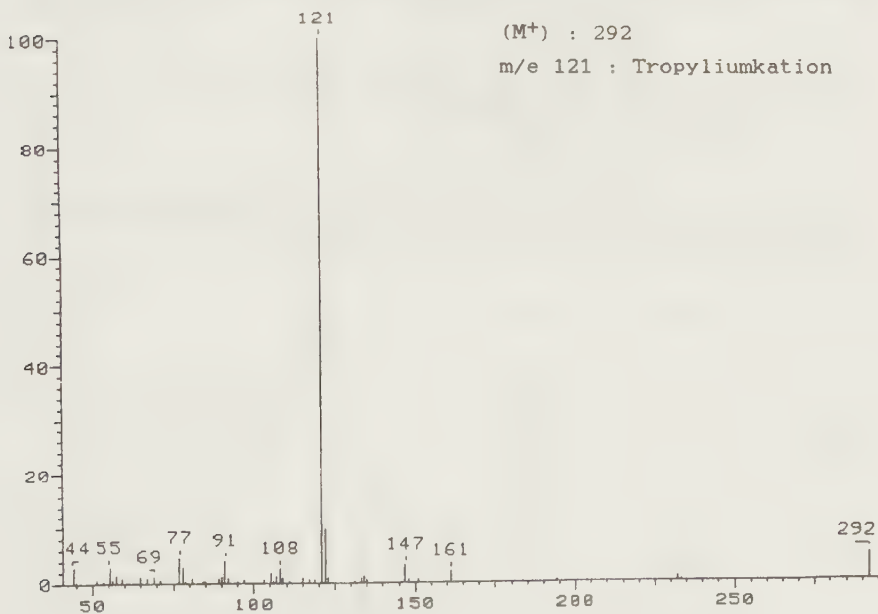


Abb.3.2.11.2.: MS von 2-p-Methoxybenzylnonansäuremethylester, 5k

### 3.2.12. p-Chlor-Zimtsäuremethylester + 1-Hepten

Eduktlösung bestehend aus :

1. 2.460 g 1-Hepten (frisch destilliert, Aldrich H-320-8)
2. 0.708 g p-Chlor-Zimtsäuremethylester \*
3. 0.0298 g n-Dodecan (Standard, Merck 9658)
4. 0.015 g Hydrochinon

Reaktionstemperaturen : 200, 210, 220, 230, 240, °C

Reaktionszeit : 20 Stunden

Vor der gaschromatographischen Untersuchung werden die einzelnen Proben hydriert, da sich im unhydrierten Adduktgemisch keine eindeutigen Zuordnungen treffen lassen.

GC-Bedingungen : DB-1-Kapillare 60m,

70°:5 min → 3°/min → 180° → 15°/min → 240°

Produkte : 1. 41 , 3-p-Chlor-phenyl-decansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)

Rt : 47.94

2. 51 , 2-p-Chlor-Benzyl-nonansäuremethylester  
(hydrierte Addukte)

Rt : 48.08

Tab.3.2.12.1.: relative Peakintensitäten. Angegeben sind die Verhältnisse der Summen der E,Z-Stereoisomeren.

| T (K) | <u>Σ41</u> | <u>Σ51</u> |
|-------|------------|------------|
| 473   | 1          | 0.699      |
| 483   | 1          | 0.781      |
| 493   | 1          | 0.862      |
| 503   | 1          | 1.538      |
| 513   | 1          | 1.666      |
| 523   | 1          | 2.631      |
| 533   | 1          | 2.632      |

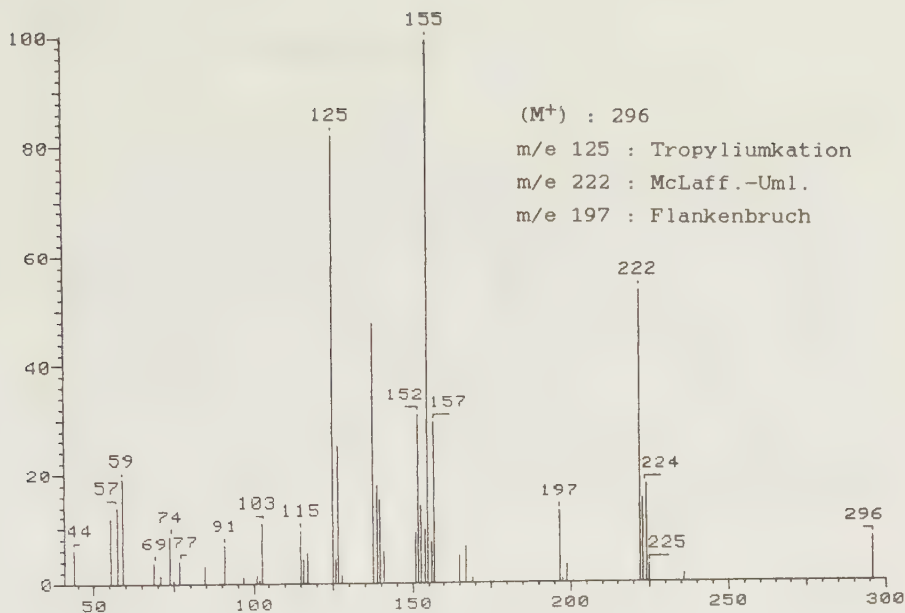


Abb 3.2.12.1.: MS von 3-p-Chlorphenyldecansäuremethylester, 41

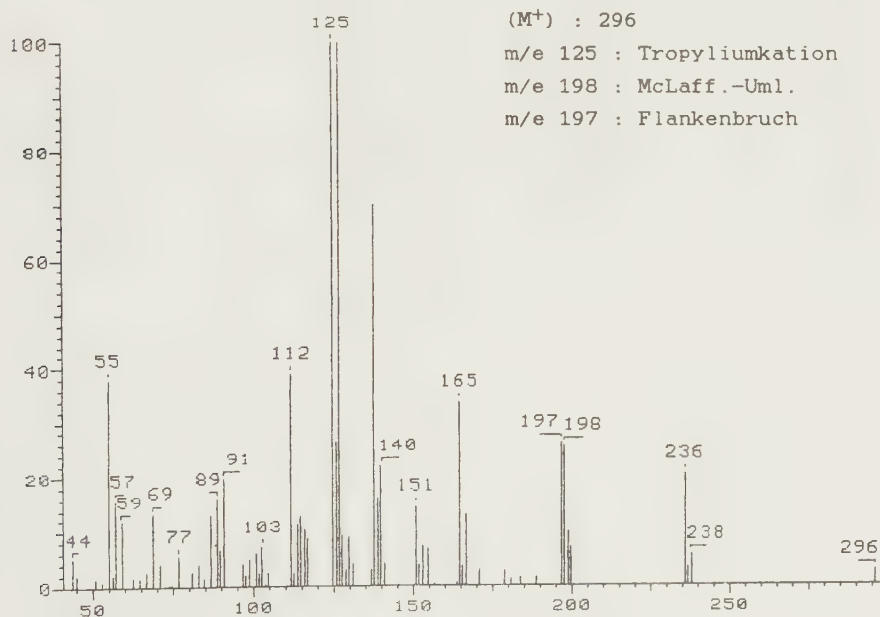


Abb.3.2.12.2.: MS von 2-p-Chlorbenzylnonansäuremethylester, 51

### 3.2.13. Bestimmung der relativen Reaktivitäten

Die relativen Reaktivitäten der Enophile 1d - 1l wurden für die Reaktionstemperatur 473 K bestimmt. Ausgehend von gleichkonzentrierten Eduktlösungen ( siehe oben Kap.3.2.4. - 3.2.12. ) wurde für das reaktivste Enophil 1d, Acrylsäuremethylester, eine Reaktionsdauer von 1 Stunde, für alle anderen Enophile eine Reaktionsdauer von 20 Stunden gewählt. Unter diesen Bedingungen bleiben die Umsätze in allen Fällen unter 5%. Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme bezüglich der Gesamt - En - Adduktbildung mittels innerem Standard und Korrektur durch berechnete RMR - Werte<sup>37)</sup> ergibt folgende, auf eine Reaktionsdauer von 20 Stunden berechnete Adduktmengen :

| Enophil   | R <sup>2</sup> =                              | Adduktmenge [mol/mol Enophil] |
|-----------|-----------------------------------------------|-------------------------------|
| <u>1d</u> | H                                             | 0.2666                        |
| <u>1e</u> | CH <sub>3</sub>                               | 0.0184                        |
| <u>1f</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 0.0147                        |
| <u>1g</u> | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | 0.0129                        |
| <u>1h</u> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>              | 0.0074                        |
| <u>1i</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 0.0202                        |
| <u>1j</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | 0.0261                        |
| <u>1l</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl              | 0.0166                        |

Tab.3.2.13.1.

### 3.2.14.: Citraconsäureanhydrid + 1-Hepten

Eduktmischungen bestehend aus :

1. ca 0.3 g Citraconsäureanhydrid ( Merck, 801363 )
2. ca. 0.3 g 1-Hepten ( Aldrich, H-320-8 )
3. 0.015 g Hydrochinon.

Reaktionstemperaturen : 180, 200, °C.

Reaktionszeit : 1 Stunde

GC-Bedingungen : Kapillare DB-1, 30m

80° : 3min  $\longrightarrow$  5°/min  $\longrightarrow$  240°

Vor der gaschromatographischen Untersuchung werden die einzelnen Proben hydriert, da sich im unhydrierten Adduktgemisch keine eindeutigen Zuordnungen treffen lassen.

Produkte : 1. trans-4m , trans-1-Methyl-2-heptylbernsteinsäureanhydrid (hydrierte Addukte), Rt : 15.19

2. 5m , 1-Methyl-1-heptylbernsteinsäureanhydrid (hydrierte Addukte), Rt : 15.76

Tab.3.2.14.1.: Relative Peakintensitäten, angegeben sind die Verhältnisse der Summen der E/Z-Stereoisomeren.

| T(K) | <u>Σ4m</u> | <u>Σ5m</u> |
|------|------------|------------|
| 453  | 1          | 0.465      |
| 473  | 1          | 0.641      |

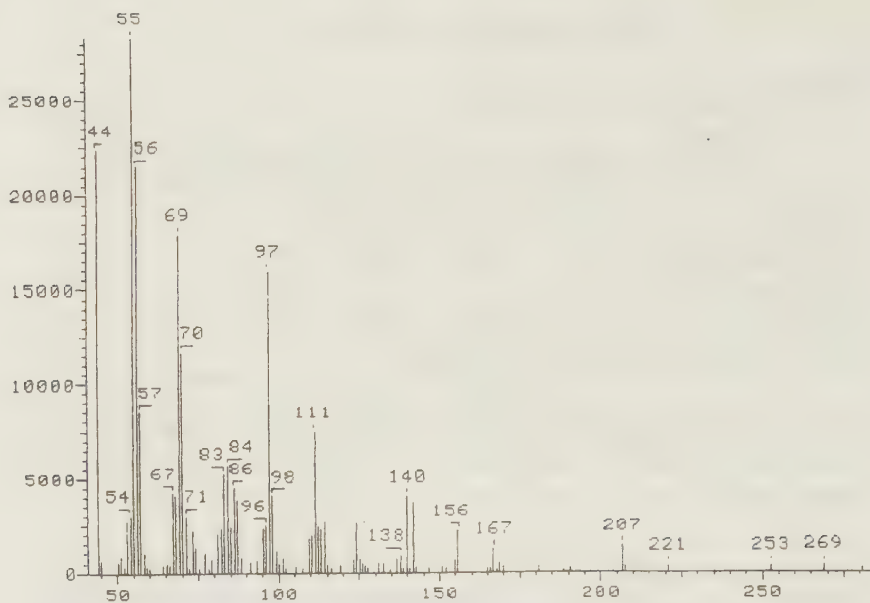


Abb.3.2.14.1.: MS von trans-1-Heptyl-2-methylbernsteinsäureanhydrid, trans 4m ( hydrierte Addukte aus En - Reaktion )

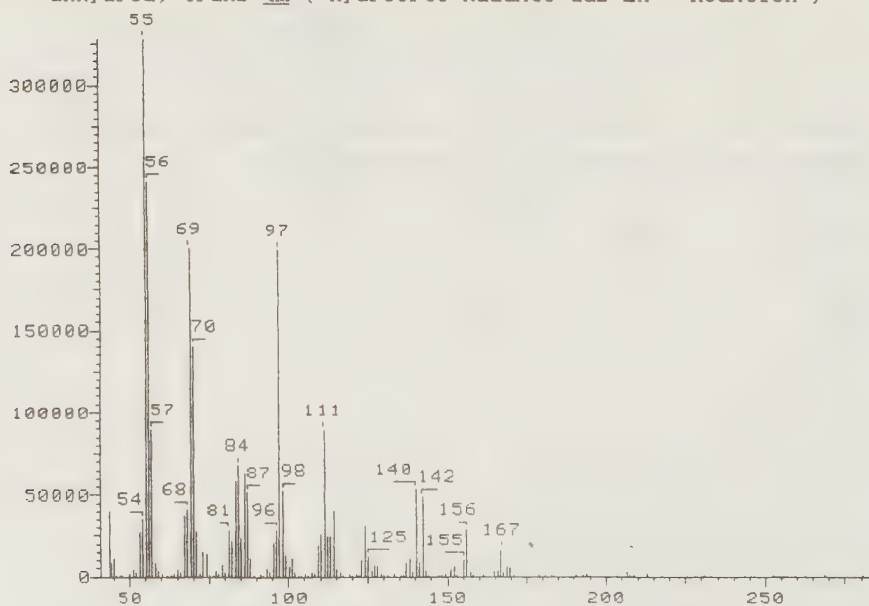


Abb.3.2.14.2.: MS von cis-1-Heptyl-2-methylbernsteinsäureanhydrid, cis-4m (aus radikalischer Addition<sup>66,67</sup>), zum Vergleich )

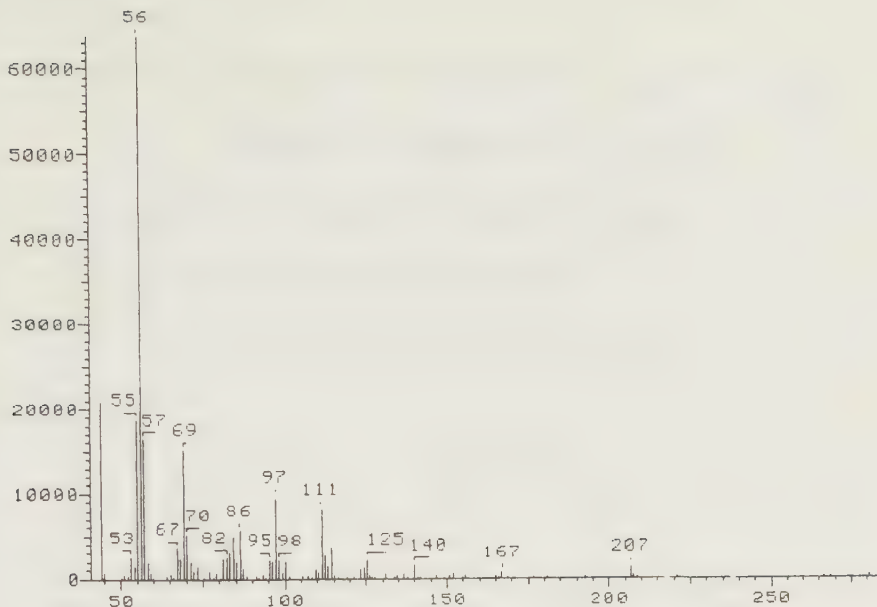


Abb.3.2.14.3.: MS von 1-Heptyl-1-methylbernsteinsäureanhydrid, 5m (hydrierte Addukte)

### 3.2.15.: Dimerisierung von 1-Hexen

Eduktlösung bestehend aus :

1. 16.00 g 1-Hexen (frisch destilliert, Merck 820639)
2. 0.0127 g Dodekan (Standard, Merck 9658)

Reaktionstemperaturen : 190, 200, 210, 220, 230, °C.

Reaktionszeit : 24 Stunden

GC-Bedingungen : DB-Wax-Kapillare ,60m zur Trennung der linearen E/Z-Isomeren,  
DB-1-Kapillare, 30m zur Trennung der verzweigten E/Z-Isomeren.

80° : 6 min. → 15°/min → 240°

- Produkte : 1. E-6a , (E)-4-Dodecen , Rt (DB-Wax): 6.30
2. Z-6a , (Z)-4-Dodecen , Rt (DB-Wax): 6.43
3. E-7a , (E)-7-Methyl-4-undecen , Rt (DB-wax): 5.30
4. Z-7a , (Z)-7-Methyl-4-undecen , Rt (DB-Wax): 5.51
5. 8a , 2-Butyl-1-octen , Rt (DB-1): 5.92

Tab.3.2.15.1.:

Gebildete Menge Produkt in mol/mol Edukt (  $\times 10^{-4}$  )

| T(K) | (E)- <u>6a</u> | (Z)- <u>6a</u> | (E)- <u>7a</u> | (Z)- <u>7a</u> | <u>8a</u> |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|
| 463  | 0.5611         | 0.1891         | 0.3321         | 0.0911         | 0.4573    |
| 473  | 0.8141         | 0.2554         | 0.5501         | 0.1591         | 0.4880    |
| 483  | 1.180          | 0.3482         | 0.8749         | 0.2644         | 0.4957    |
| 493  | 2.131          | 0.6194         | 1.5300         | 0.4961         | 0.8127    |
| 503  | 3.303          | 0.9349         | 2.5040         | 0.8156         | 0.9208    |

### 3.2.16.: Dimerisierung von 1-Hepten

Eduktlösung bestehend aus :

1. 18.343 g 1-Hepten (frisch destilliert, Aldrich H-320-8)
2. 0.0262 g Dodekan ( Standard, Merck 9658)

Reaktionstemperaturen : 190,200,210,220,230,240,250,260,  
270, °C.

Reaktionszeit : 24 Stunden

GC-Bedingungen : DB-Wax-Kapillare , 60m

90° : 6 min  $\longrightarrow$  15°/min  $\longrightarrow$  240°

Produkte : 1. E-6b , (E)-5-Tetradecen, Rt : 13.37

2. Z-6b , (Z)-5-Tetradecen, Rt : 13.27

3. E-7b , (E)-8-Methyl-5-tridecen, Rt : 11.69

4. Z-7b , (Z)-8-Methyl-5-tridecen, Rt : 11.79

5. 8b , 2-Pentyl-1-nonen , Rt : 12.46

Tab. 3.2.16.1.:

Gebildete Menge Produkt in mol/mol Edukt (  $\times 10^{-4}$  )

| T(K) | (E)- <u>6b</u> | (Z)- <u>6b</u> | (E)- <u>7b</u> | (Z)- <u>7b</u> | <u>8b</u> |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|
| 463  | 0.5318         | 0.1662         | 0.2924         | 0.0948         | 0.3003    |
| 473  | 1.0631         | 0.3074         | 0.7088         | 0.2282         | 0.4061    |
| 483  | 1.5395         | 0.4329         | 1.0972         | 0.3549         | 0.4703    |
| 493  | 3.3042         | 0.8725         | 2.5562         | 0.8282         | 0.6547    |
| 503  | 4.8461         | 1.2756         | 3.7964         | 1.2273         | 1.0326    |
| 513  | 10.330         | 2.7172         | 8.1909         | 2.6403         | 2.5393    |
| 523  | 14.433         | 3.6915         | 11.286         | 3.6310         | 3.5198    |
| 533  | 29.233         | 7.7806         | 22.729         | 7.3206         | 7.0272    |
| 543  | 44.353         | 11.982         | 34.541         | 10.879         | 10.799    |

### 3.2.17.: Dimerisierung von 1-Octen

Eduktlösung bestehend aus :

1. 16.6994 g 1-Hexen (frisch destilliert, Merck 820639)
2. 0.0294 g n-Tetradecan ( Standard, Merck 9608)

Reaktionstemperaturen : 190,200,210,220,230,240,250,260,  
270,280, °C.

Reaktionszeit : 24 Stunden

GC-Bedingungen : DB-Wax-Kapillare ,60m, zur Trennung der  
verzweigten E/Z-Isomeren,

DB-1-Kapillare, 30m, zur Trennung der  
linearen Isomeren.

100° : 6 min → 15°/min → 240°

Produkte : 1. E-6c , (E)-6-Hexadecen , Rt (DB-1) : 14.87

2. Z-6c , (Z)-6-Hexadecen , Rt (DB-1) : 14.78

3. E-7c , (E)-9-Methyl-6-pentadecen ,  
Rt (DB-Wax): 13.27

4. Z-7c , (Z)-9-Methyl-6-pentadecen ,  
Rt (DB-Wax): 13.49

5. 8c , 2-Hexyl-1-decen , Rt : 14.40

Tab.3.2.17.1.:

Gebildete Menge Produkt in mol/mol Edukt (  $\times 10^{-4}$  )

| T(K) | (E)- <u>6c</u> | (Z)- <u>6c</u> | (E)- <u>7c</u> | (Z)- <u>7c</u> | <u>8c</u> |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|
| 463  | 0.7719         | 0.2723         | 0.3581         | 0.1248         | 0.4814    |
| 473  | 1.2999         | 0.4349         | 0.6882         | 0.2390         | 6.8998    |
| 483  | 2.1276         | 0.6597         | 1.3009         | 0.4410         | 8.4423    |
| 493  | 3.5645         | 1.0814         | 2.3890         | 0.8493         | 10.603    |
| 503  | 6.4368         | 1.8928         | 4.5801         | 1.6021         | 15.236    |
| 513  | 11.823         | 3.4087         | 8.7839         | 3.0218         | 22.072    |
| 523  | 17.563         | 5.0904         | 13.103         | 4.5045         | 31.313    |
| 533  | 33.728         | 9.7475         | 25.711         | 8.7028         | 51.329    |
| 543  | 47.504         | 12.177         | 35.855         | 12.264         | 71.112    |
| 553  | 83.213         | 24.515         | 64.858         | 22.466         | 121.96    |

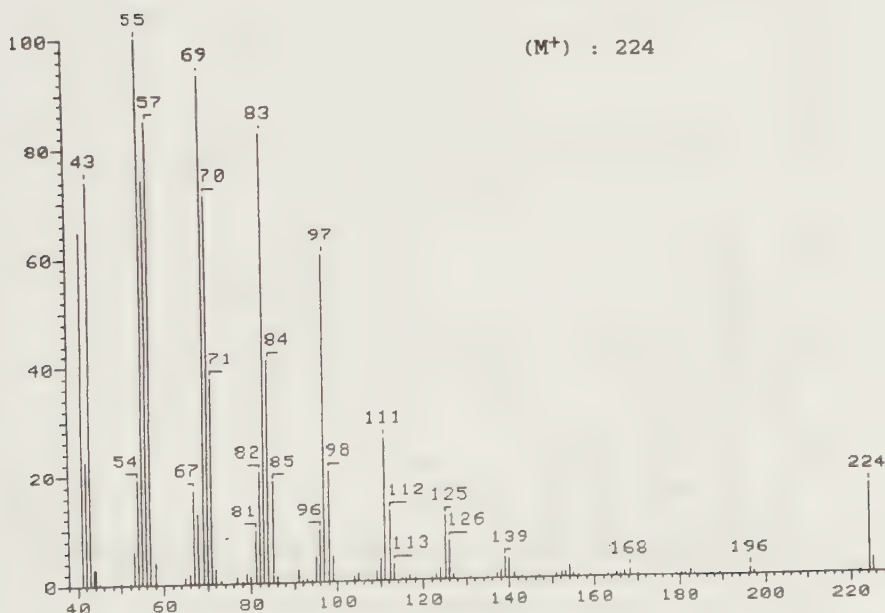


Abb.3.2.17.1.: MS von (E)-6-Hexadecen, (E)-6c, entspricht (Z)-6c.

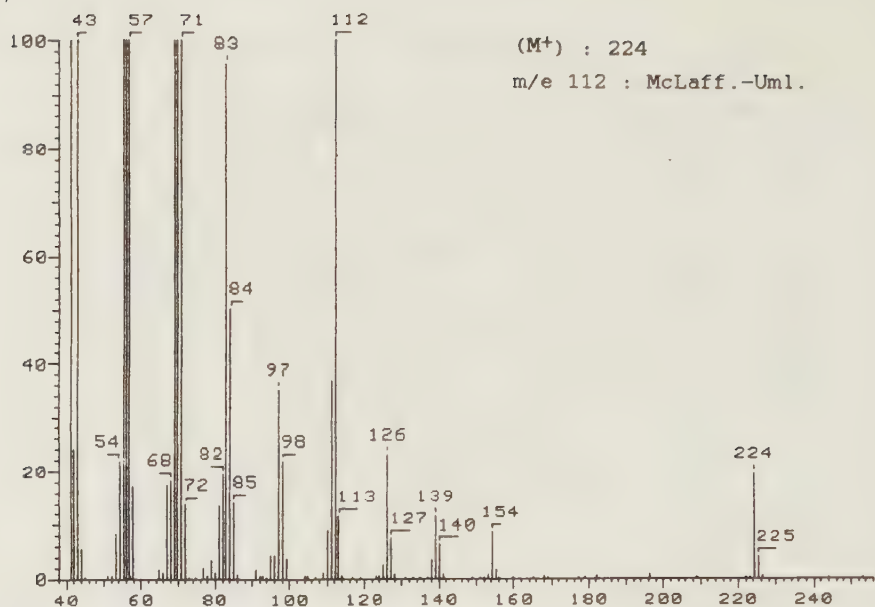


Abb.3.2.17.2.: MS von (E)-9-Methyl-6-pentadecen,  
(E)-7c, entspricht (Z)-7c.

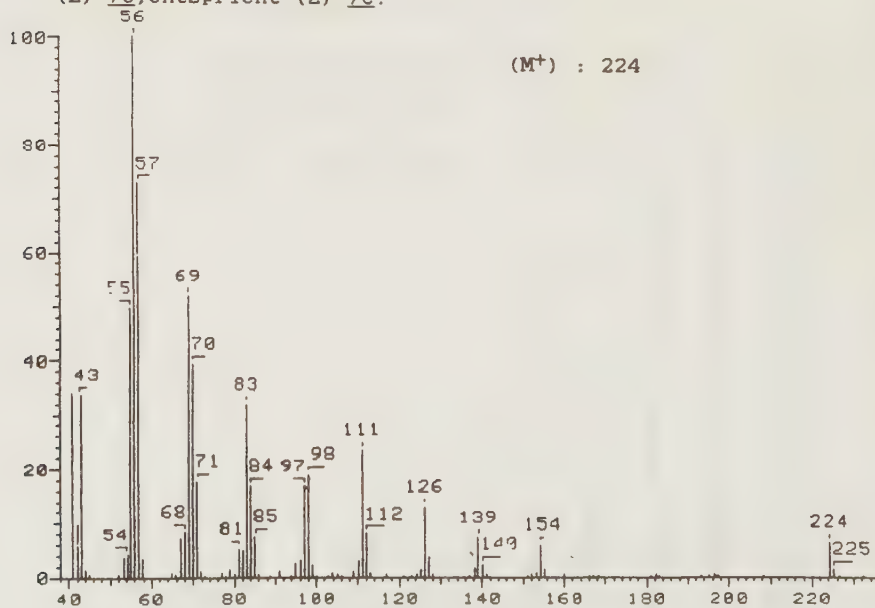


Abb.3.2.17.3.: MS von 2-Hexyl-1-decen, 8c

3.2.18.: Bestimmung der Reaktionsordnung der Dimerisierung  
von 1-Octen

Zunächst werden 4 Eduktlösungen unterschiedlicher  
1-Octen-Konzentration hergestellt. Das Lösungsmittel zur  
Verdünnung ist Cyclohexan.

Dichte von 1-Octen bei 523 K :  $0.465 \text{ g/cm}^3$

Dichte von Cyclohexan bei 523 K :  $0.482 \text{ g/cm}^3$  ?)

1. 7.1181 g 1-Octen

0.0140 g Pentadecan ( Standard )

1-Octen-Konzentration bei 523 K :  $4.144 \text{ mol/l}$ .

2. 3.5507 g 1-Octen

3.8045 g Cyclohexan

0.0122 g Pentadecan

1-Octen-Konzentration bei 523 K :  $2.038 \text{ mol/l}$ .

3. 1.4260 g 1-Octen

6.1365 g Cyclohexan

0.0132 g Pentadecan

1-Octen-Konzentration bei 523 K :  $0.8044 \text{ mol/l}$ .

4. 0.7234 g 1-Octen

6.7891 g Cyclohexan

0.0114 g Pentadecan

1-Octen-Konzentration bei 523 K :  $0.4122 \text{ mol/l}$ .

Für jede Eduktkonzentration werden zur Produktbestimmung 3 Glasampullen bei 523 K eingesetzt. Die Produktbildung innerhalb der ersten 24 Stunden entspricht der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion. Reaktionszeit ist jeweils 24 Stunden.

GC-Bedingungen : DB1-Kapillare

100°:6 min  $\longrightarrow$  15°/min  $\longrightarrow$  240°

Abkürzungen für die Tabellen:

trans + cis Hexadecen : 6c

trans + cis 9-Methyl-6-pentadecen : 7c

2-Hexyl-1-decen : 8c

Tab.3.2.18.1.: Gebildete Produktmengen in Abhängigkeit der Eduktkonzentration. ( Werte in g x 10<sup>-3</sup> ).

| Konz.   | <u>6c</u> | <u>7c</u> | <u>8c</u> |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| (mol/l) |           |           |           |
| 4.144   | 35.044    | 25.767    | 6.874     |
| 2.038   | 9.8122    | 6.6521    | 1.823     |
| 0.804   | 1.9233    | 1.0355    | 0.353     |
| 0.412   | 0.7019    | 0.2834    | 0.130     |

Tab.3.2.18.2.: Anfangsgeschwindigkeiten der Dimerisierung in Abhängigkeit der Eduktkonzentration.

( Werte in mol x l<sup>-1</sup> x sec<sup>-1</sup> x 10<sup>-8</sup> )

| Konz.   | <u>6c</u> | <u>7c</u> | <u>8c</u> |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| (mol/l) |           |           |           |
| 4.144   | 23.625    | 17.374    | 4.634     |
| 2.038   | 6.5175    | 4.4184    | 1.211     |
| 0.804   | 1.2557    | 0.6761    | 0.231     |
| 0.412   | 0.4629    | 0.1869    | 0.085     |

Tab.3.2.18.3.:  $\log c$  ( Logarithmus der Eduktkonzentration )  
und  $\log v$  ( Logarithmen der Anfangsgeschwindigkeiten )

| $\log c$ | $\log v \underline{6c}$ | $\log v \underline{7c}$ | $\log v \underline{8c}$ |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| +0.6174  | -6.6266                 | -6.7601                 | -7.3340                 |
| +0.3092  | -7.1859                 | -7.3547                 | -7.9170                 |
| -0.0945  | -7.9011                 | -8.1700                 | -8.6373                 |
| -0.3848  | -8.3346                 | -8.7284                 | -9.0685                 |

Reaktionsordnung für die Dimerisierung zur Bildung trans +  
cis 6-Hexadecen (E)-(Z)-  $\underline{6c}$  :  $n_c = 1.71$  ;  $r = 0.9992$

Reaktionsordnung für die Dimerisierung zur Bildung trans +  
cis 9-Methyl-6-pentadecen (E)-(Z)-  $\underline{7c}$  :  $n_c = 1.97$  ;  $r = 0.9999$

Reaktionsordnung zur Bildung 2-Hexyl-1-decen  $\underline{8c}$  :  
 $n_c = 1.74$  ;  $r = 0.9989$

3.2.19. Daten zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeits-  
konstanten und der Arrheniusparameter für die Dimerisierung  
von 1-Octen

Abkürzungen in den Tabellen :

Dichte von 1-Octen bei entsprechender Temperatur :  $\delta$  (g/cm<sup>3</sup>)  
Konzentration von 1-Octen bei entspr. Temperatur :  $c$  (mol/l)  
Gebildete Menge 9-Methyl-6-pentadecen :  $\underline{7c}$  (mol/mol Edukt)  
Gebildete Menge 6-Hexadecen :  $\underline{6c}$  (mol/mol Edukt)  
Gebildete Menge 2-Hexyl-1-decen :  $\underline{8c}$  (mol/mol Edukt)  
Reaktionsgeschwindigkeit :  $v$  (mol x l<sup>-1</sup> x sec<sup>-1</sup>)  
Reaktionsordnung :  $n_c$   
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante :  $k$

Tab.3.2.19.1.: Daten zur Bildung von trans + cis 9-Methyl-6-pentadecen,  $n = 2$ .

| T<br>(K) | 1/T<br>(1/K $\times 10^{-3}$ ) | $\delta$ | c     | $c^n$  | $\frac{Zc}{v}$<br>( $\times 10^{-4}$ ) ( $\times 10^{-8}$ ) | v      |
|----------|--------------------------------|----------|-------|--------|-------------------------------------------------------------|--------|
| 463      | 2.15913                        | 0.554    | 4.943 | 24.432 | 0.9643                                                      | 0.5517 |
| 473      | 2.11349                        | 0.542    | 4.839 | 23.419 | 1.6172                                                      | 0.9057 |
| 483      | 2.06975                        | 0.528    | 4.714 | 22.224 | 2.5861                                                      | 1.4110 |
| 493      | 2.02778                        | 0.513    | 4.580 | 20.980 | 4.2985                                                      | 2.2786 |
| 503      | 1.98748                        | 0.498    | 4.446 | 19.771 | 7.7058                                                      | 3.9652 |
| 513      | 1.94932                        | 0.481    | 4.295 | 18.444 | 14.013                                                      | 6.9660 |
| 523      | 1.91149                        | 0.465    | 4.152 | 17.237 | 20.739                                                      | 9.9662 |
| 533      | 1.87564                        | 0.444    | 3.964 | 15.716 | 39.547                                                      | 18.144 |
| 543      | 1.84111                        | 0.423    | 3.776 | 14.264 | 55.229                                                      | 24.137 |
| 553      | 1.80782                        | 0.402    | 3.589 | 12.883 | 99.519                                                      | 41.340 |

| T<br>(K) | k<br>(1 $\times \text{mol}^{-1} \times \text{sec}^{-1}$<br>$\times 10^{-9}$ ) | log k   |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 463      | 0.4516                                                                        | -9.3452 |
| 473      | 0.7735                                                                        | -9.1115 |
| 483      | 1.2700                                                                        | -8.8962 |
| 493      | 2.1722                                                                        | -8.6631 |
| 503      | 4.0111                                                                        | -8.3967 |
| 513      | 7.5537                                                                        | -8.1218 |
| 523      | 11.564                                                                        | -7.9369 |
| 533      | 23.090                                                                        | -7.6366 |
| 543      | 33.843                                                                        | -7.4705 |
| 553      | 64.178                                                                        | -7.1926 |

Tab.3.2.19.2.: Daten zur Bildung von trans + cis 6-Hexadecen,  
n = 1.71

| T<br>(K) | 1/T<br>(1/K x 10 <sup>-3</sup> ) | $\delta$ | c     | c <sup>n</sup> | $\frac{6c}{\quad}$<br>(x 10 <sup>-4</sup> ) | $\nu$<br>(x 10 <sup>-8</sup> ) |
|----------|----------------------------------|----------|-------|----------------|---------------------------------------------|--------------------------------|
| 463      | 2.15913                          | 0.554    | 4.943 | 15.372         | 1.0442                                      | 0.5974                         |
| 473      | 2.11349                          | 0.542    | 4.839 | 14.823         | 1.7349                                      | 0.9716                         |
| 483      | 2.06975                          | 0.528    | 4.714 | 14.174         | 2.7872                                      | 1.5207                         |
| 493      | 2.02778                          | 0.513    | 4.580 | 13.492         | 4.6459                                      | 2.4627                         |
| 503      | 1.98748                          | 0.498    | 4.446 | 12.824         | 8.3296                                      | 4.2863                         |
| 513      | 1.94932                          | 0.481    | 4.295 | 12.088         | 15.232                                      | 7.5719                         |
| 523      | 1.91149                          | 0.465    | 4.152 | 11.408         | 22.653                                      | 10.886                         |
| 533      | 1.87564                          | 0.444    | 3.964 | 10.539         | 43.475                                      | 19.946                         |
| 543      | 1.84111                          | 0.423    | 3.776 | 9.699          | 59.681                                      | 26.083                         |
| 553      | 1.80782                          | 0.402    | 3.589 | 8.892          | 107.72                                      | 44.746                         |

| T<br>(K) | k<br>(10 <sup>0.71</sup> x mol <sup>-0.71</sup> x sec <sup>-1</sup><br>x 10 <sup>-9</sup> ) | log k   |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 463      | 0.777                                                                                       | -9.1095 |
| 473      | 1.311                                                                                       | -8.8824 |
| 483      | 2.146                                                                                       | -8.6683 |
| 493      | 3.651                                                                                       | -8.4376 |
| 503      | 6.685                                                                                       | -8.1749 |
| 513      | 12.528                                                                                      | -7.9021 |
| 523      | 19.085                                                                                      | -7.7193 |
| 533      | 37.852                                                                                      | -7.4219 |
| 543      | 53.785                                                                                      | -7.2693 |
| 553      | 100.643                                                                                     | -6.9972 |

Tab.3.2.19.3.:Daten zur Bildung von 2-Hexyl-1-decen,  $n = 1.74$

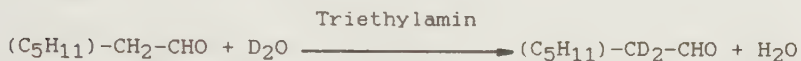
| T<br>(K) | 1/T<br>(1/K $\times 10^{-3}$ ) | $\delta$ | c     | $c^n$  | $\frac{8c}{(x10^{-5})}$ | $v$<br>( $\times 10^{-9}$ ) |
|----------|--------------------------------|----------|-------|--------|-------------------------|-----------------------------|
| 463      | 2.15913                        | 0.554    | 4.942 | 16.127 | 4.8143                  | 2.7543                      |
| 473      | 2.11349                        | 0.542    | 4.839 | 15.541 | 6.9000                  | 3.8645                      |
| 483      | 2.06975                        | 0.528    | 4.714 | 14.849 | 8.4423                  | 4.6061                      |
| 493      | 2.02778                        | 0.513    | 4.580 | 14.122 | 10.602                  | 5.6200                      |
| 503      | 1.98748                        | 0.498    | 4.446 | 13.411 | 15.236                  | 7.8402                      |
| 513      | 1.94932                        | 0.481    | 4.295 | 12.628 | 22.072                  | 10.972                      |
| 523      | 1.91149                        | 0.465    | 4.152 | 11.906 | 31.313                  | 15.048                      |
| 533      | 1.87564                        | 0.444    | 3.964 | 10.984 | 51.329                  | 23.549                      |
| 543      | 1.84111                        | 0.423    | 3.776 | 10.093 | 71.112                  | 31.079                      |
| 553      | 1.80782                        | 0.402    | 3.589 | 9.240  | 121.963                 | 50.663                      |

| T<br>(K) | k<br>( $10^{0.74} \times \text{mol}^{-0.74} \times \text{sec}^{-1} \times 10^{-9}$ ) | log k   |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 463      | 0.3416                                                                               | -9.4665 |
| 473      | 0.4973                                                                               | -9.3033 |
| 483      | 0.6204                                                                               | -9.2073 |
| 493      | 0.7959                                                                               | -9.0991 |
| 503      | 1.1692                                                                               | -8.9321 |
| 513      | 1.7377                                                                               | -8.7600 |
| 523      | 2.5278                                                                               | -8.5972 |
| 533      | 4.2879                                                                               | -8.3678 |
| 543      | 6.1585                                                                               | -8.2105 |
| 553      | 10.966                                                                               | -7.9600 |

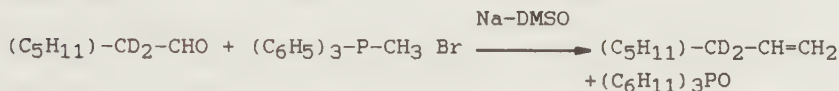
### 3.3. Versuche zum kinetischen Isotopeneffekt.

#### 3.3.1. Herstellung des deuterierten Eduktmaterials, [3,3-D<sub>2</sub>] 1-Octen

Analog einer Synthese nach D'Aniello und Barefield<sup>96</sup>) wurde in Form einer Austauschreaktion das acide  $\alpha$ -H-Atom in Heptanal gegen Deuterium ersetzt.



Das so gewonnene Heptanal 2,2d<sub>2</sub> wurde in einer Wittigreaktion zum [3,3-D<sub>2</sub>] 1-Octen umgesetzt.



##### 3.3.1.1. [2,2-D<sub>2</sub>] Heptanal

Eine Mischung aus 25 ml ( 0.18 mol ) Heptanal, 25 ml D<sub>2</sub>O, 0.5 ml Triethylamin werden 24 Stunden in 75 ml frisch über LiAlH<sub>4</sub> destilliertem THF unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion wird unter Innertgas ausgeführt. Nach 24 Stunden läßt man abkühlen und die Phasen sich trennen. Das D<sub>2</sub>O wird durch frisches ersetzt, außerdem kommt erneut 1 ml Triethylamin hinzu. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert. Das Lösungsmittel wird abrotiert, und der Aldehyd wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute : 8.71 g = 42 % d.Th.

Siedepunkt :  $\approx 46^\circ$  bei 20 Torr

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt den H-D-Austausch durch Fehlen der Absorptionen bei 2.4 ppm.

### 3.3.1.2. [3,3- $\text{D}_2$ ] 1-Octen

Wittigreaktion, Na-DMSO wird nach Organikumsvorschrift<sup>95)</sup> bereitet.

1.8 g ( 0.075 mol ) Natriumhydrid werden in einem Dreihalskolben mehrfach mit Pentan gewaschen. Der mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitung versehene Kolben wird mehrfach evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Aus dem Tropftrichter werden 37.5 ml trockenes DMSO unter Rühren zugegeben und im Bad auf  $80^\circ$  erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist. Der Kolben wird im Eisbad gekühlt, dem Reaktionsgemisch werden 26.8 g ( 0.075 mol ) Methyltriphenylphosphoniumbromid, gelöst in 75 ml DMSO, zugetropft.

Zu der frisch bereiteten Ylidlösung gibt man 8.55g ( 0.075 mol ) [2,2- $\text{D}_2$ ] Heptanal, gelöst in 20 ml DMSO. Die Reaktionsmischung wird noch etwa 1 Stunde gerührt.

Zu dem Gemisch werden sodann 120 ml Wasser gegeben, das Produkt wird mit Pentan extrahiert, die gesammelten Pentanphasen werden mit Wasser gewaschen, und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Pentan wird abdestilliert, das Produkt wird über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert, und ist nach GC-Kontrolle ca. 90 %ig.

Ausbeute : 2.75 g = 32 % d.Th.

Die weitere Reinigung des Produkt erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie auf 10% XE-60 auf Chromosorb P.

Temperaturprogramm :  $60^\circ : 40 \text{ min} \longrightarrow 15^\circ/\text{min} \longrightarrow 240^\circ$

Auf diese Weise werden 1.4 g eines deuterierten 1-Octens gewonnen, welches gaschromatographisch 99.98 %ig rein ist.

Von dem gereinigten Produkt wurde massenspektrometrisch der Deuteriumgehalt bestimmt. Dazu wurden die theoretischen Isotopenverteilungen im Molpeakbereich des undeuterierten, mono-

deuterierten und dideuterierten 1-Octens mit der aus 100 Einzelspektren gemittelten Isotopenverteilung des Produkts verglichen, und ein Deuterierungsgrad an C3 von 92.7% errechnet.

Im Produkt sind enthalten :

$C_8H_{16}$  : 1.32 %

$C_8H_{15}D$  : 12.00 %

$C_8H_{14}D_2$  : 78.88 %

$C_8H_{13}D_3$  : 7.09 %

$C_8H_{12}D_4$  : 0.70 %

### 3.3.2. Versuche zur Bestimmung des kinetischen Isotopeneffekts

Es werden zur Untersuchung des Isotopeneffekts zwei Eduktlösungen angesetzt. Die eine enthält an C3 deuteriertes 1-Octen ( $[3,3-D_2]$  1-Octen), die andere Lösung dient zum Vergleich und enthält normales 1-Octen.

#### 1. Mischung :

1-Octen 0.6733 g ( 6.000 mmol )

Maleinsäuredimethylester 0.0721g (0.50024 mmol)

n-Dodecan 0.00755 g

#### 2. Mischung :

$[3,3-D_2]$  1-Octen 0.6853 g (6.000 mmol )

Deuterierungsgrad an C3 : 92.7 %

Maleinsäuredimethylester 0.0721g (0.50024 mmol)

n-Dodecan 0.0154 g

Reaktionstemperaturen, Reaktionszeiten : 180°, 4h ; 200 °, 1h ; 220 °, 1h ; 240°, 1h ; 260°, 20 min ; 280°, 10 min

#### 3.3.2.1. Isotopeneffekt, bestimmt durch Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten

Es werden jeweils drei Gaschromatogramme sowohl mit undeutertem, als auch mit deuteriertem Material für jede Reaktionstemperatur aufgenommen. Die gemittelten Werte für die Adduktbildung sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen :

Tab.3.3.2.1.1.

| T<br>(K) | undeuteriertes Addukt |                      | deuteriertes Addukt |                      | $k_1/k_2$ |
|----------|-----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------|
|          | $g \times 10^{-3}$    | $mol \times 10^{-5}$ | $g \times 10^{-3}$  | $mol \times 10^{-5}$ |           |
| 453      | 0.8446                | 0.3771               | 0.4301              | 0.1903               | 1.98      |
| 473      | 0.6936                | 0.3096               | 0.3743              | 0.1642               | 1.89      |
| 493      | 2.1839                | 0.9750               | 1.1119              | 0.4877               | 2.00      |
| 513      | 5.3839                | 2.4035               | 3.0014              | 1.3164               | 1.83      |
| 533      | 4.4412                | 1.9827               | 2.4399              | 1.0701               | 1.86      |
| 553      | 4.6022                | 2.0546               | 2.4703              | 1.0835               | 2.04      |

### 3.3.2.2. Isotopeneffekt, massenspektrometrisch ermittelt

Hierbei werden die relativen Peakintensitäten m/e 146 und m/e 147 der deuterierten Probe mit den entsprechenden Intensitäten der undeuterierten Probe verglichen.

Abkürzungen in der Tabelle :

I 146 : Peakintensität m/e 146 in deuteriertem Addukt

I 147 : Peakintensität m/e 147 in deuteriertem Addukt

korr.I 146 : korrigierte Intensität, Maß für H-Transfer

( Intensität der undeuterierten Adduktprobe wird zugrunde gelegt, dabei ist das Verhältnis m/e 146/147 = 1.676 : 1 )

korr.I 147 : Korrigierte Intensität, Maß für D-Transfer

I146/I147 : Verhältnis der korrigierten Intensitäten

Tab.3.3.2.2.1.

| T   | I     | I      | korrr.I | korrr.I | I146/I147 | $k_H/k_D$ |
|-----|-------|--------|---------|---------|-----------|-----------|
| (K) | 146   | 147    | 146     | 147     |           |           |
| 473 | 5813  | 27333  | 4982    | 24361   | 0,1752    | 2.22      |
| 493 | 7127  | 36772  | 5994    | 33196   | 0.1805    | 2.29      |
| 513 | 19405 | 109785 | 15985   | 100249  | 0,1594    | 2.03      |
| 533 | 15563 | 88548  | 12803   | 80911   | 0,1582    | 2.01      |
| 553 | 13781 | 77737  | 11360   | 70960   | 0.1601    | 2.03      |

### 3.4. Synthesen der Vergleichssubstanzen, Präparative Ansätze etc.

#### 3.4.1. Darstellung von (Z)-4-Dodecen

##### 3.4.1.1. Lithiumpentin<sup>97)</sup>

In einem mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden unter Stickstoff 2.3 g (0.1 mol) Lithiumamid, 8.1 g (0.12 mol) 1-Pentin und 50 ml trockenes Dioxan zusammen gegeben. Die Mischung wird bis zum Einsetzen der Ammoniakentwicklung erhitzt. Sobald diese nachläßt werden 30 ml Dioxan zugegeben und kocht 15 Minuten unter Rückfluß, um das Lithiumpentin zu lösen.

##### 3.4.1.2. 4-Dodecin<sup>97)</sup>

Die in 3.4.1.1. angesetzte Lithiumpentin / Dioxan-Lösung wird zusammen mit 18.9 g (0.1 mol) Heptylbromid in einen Autoklaven gegeben und 17 Stunden auf 150°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in 300 ml Wasser gegeben, sodann mit Ether extrahiert. Die Etherphase wird einmal mit 10%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und viermal mit Wasser gewaschen, danach mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach dem Abrotieren des Ethers erhält man ein gelbes Rohprodukt, welches durch Vakuumdestillation über eine 20cm-Vigreuxkolonne weiter gereinigt wird. MS- und NMR-Spektren weisen das Produkt eindeutig nach.

Ausbeute : 7.6 g = 46 % d.Th.

Das Produkt ist gaschromatographisch 95 %ig

Siedepunkt : 218°C / 760 Torr

ca. 56°C / 0.1 Torr

##### 3.4.1.3. (Z)-4-Dodecen<sup>98)</sup>

In eine 1l-Druckflasche werden 2 g 4-Dodecin, 0.08 g Chino-  
lin, 20 ml Hexan 0.2 g Lindlar-Katalysator gegeben. In diesem  
Gefäß wird bei 4 Bar Wasserstoffdruck und einer Reaktionszeit  
von 18 Stunden das Alkin selektiv zum cis-Alken hydriert. Die  
Reaktionslösung wird sodann mit 20%iger Essigsäure sowie

mehrfach mit Wasser gewaschen. Das Hexan wird abdestilliert und das Rohprodukt im Vakuum destilliert.

GC- und MS-Untersuchungen zeigen ein Produktgemisch aus Z/E-4-Dodecen, welches zusammen 96%ig ist. Der (Z)-4-Dodecen-Anteil beträgt dabei 89.9 %, der (E)-4-Dodecen-Anteil beträgt 10.1 %.

Ausbeute : 1.8 g = 89 % d.Th.

Siedepunkt : 206°

Brechungsindex  $n_D^{22}$  : 1.4318

### 3.4.2. Darstellung von (Z)-7-Methyl-4-undecen

#### 3.4.2.1. 7-Methyl-4-undecin

Die Reaktion wird analog 3.4.1.1. und 3.4.1.2. ausgeführt.

Eingesetzte Mengen : 1.04 g ( 0.045 mol ) Lithiumamid  
3.67 g ( 0.054 mol ) 1-Pentin  
25 ml Dioxan  
8.5 g ( 0.045 mol ) 1-Brom-2-methylhexan

#### 3.4.2.2. (Z)-7-Methyl-4-undecen

Die Reaktion wird analog 3.4.2.3. ausgeführt.

Eingesetzte Mengen : 1 g 7-Methyl-4-undecin  
0.1 g Lindlar-Katalysator  
0.04 g Chinolin  
10 ml Hexan

GC- und MS-Untersuchungen zeigen ein Gemisch aus Z/E 7-Methyl-4-undecen, welches zusammen 94 %ig ist. Der (Z)-7-Methyl-4-undecen-Anteil beträgt 96 %, der (E)-Anteil beträgt 4 %.

Ausbeute : 0.9 g = 89 % d.Th.

Siedepunkt : 200 - 201 °C

Brechungsindex  $n_D^{22}$  : 1.4341

### 3.4.3. 2-Butyl-1-octen

2-Butyl-1-octen wird durch eine Wittigreaktion nach einer Methode von Süß<sup>99a)</sup> aus 5-Undecanon erhalten. 5-Undecanon wurde nach Protiva et al.<sup>101a)</sup> durch Reaktion einer cadmiumorganischen Verbindung mit einem Säurechlorid erhalten.

#### 3.4.3.1. 5-Undecanon

Nach Organikumvorschrift <sup>95a)</sup> wird zunächst eine Grignardreagenzlösung aus 60g ( 0.5 mol ) Hexylchlorid und 12 g ( 0.5 mol ) Magnesiumspänen in 175 ml Ether hergestellt. Zu der gerührten Lösung des Grignardreagenz werden 45.8 g (0.25 mol ) Cadmiumchlorid in mehreren Portionen zugeführt. Es wird eine weitere Stunde gerührt, sodann wird der Ether auf dem Wasserbad größtenteils abdestilliert. Es werden der nunmehr viscosen Mischung 300 ml Toluol zugeführt, dannach werden 48.2 g ( 0.4 mol ) Valeriansäurechlorid, gelöst in 50 ml Toluol, zugetropft. Der Reaktionskolben wird dabei gekühlt. Anschließend wird noch zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und durch Zugabe von 100 ml Wasser und 100 ml 10%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert. Die Toluolphase wird mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, das Toluol wird abrotiert, der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute : 46.9 g = 69 % d.Th.

Siedepunkt : 224°C / 760 Torr (Lit: 228°C/760 Torr<sup>101b)</sup>)

Brechungsindex : n<sub>D</sub><sup>18</sup> : 1.4275

#### 3.4.3.2. 2-Butyl-1-octen

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Argonatmosphäre werden zu 14.28 g ( 40 mmol ) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 40 ml abs. THF eine Lösung von 7.32 g ( 40 mmol ) Natriumhexamethyldisilazan ( NaHMDS ) in 60 ml THF gegeben. Die Mischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, sodann noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 6.8 g ( 40 mmol ) 5-Undecanon in 40 ml THF zugetropft. Die Mischung wird 4 Stunden unter Rückfluß ge-

kocht und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abdestillieren des THF versetzt man den Rückstand mit Hexan, filtriert von Salzen, wäscht das Filtrat mit Natriumhydrogensulfidlösung sowie Wasser und trocknet über  $\text{MgSO}_4$ . Das Lösungsmittel wird abrotiert und der Rückstand wird über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Es wird so ein durch GC-Untersuchung 98.9 %iges Produkt erhalten.

Ausbeute : 3.1 g = 46 % d.Th.

Siedepunkt : 206 - 208 °C

Brechungsindex  $n_D^{22}$  : 1.4321 (Lit:  $n_D^{20}$ :1.4332<sup>99b</sup>)

#### 3.4.4. 2-Pentyl-1-nonen

##### 3.4.4.1. 6-Tridecanon

Die Synthese verläuft analog 3.4.3.1.

Eingesetzte Mengen : 10.5 g ( 0.43 mol ) Magnesiumspäne

77 g ( 0.43 mol ) Heptylbromid

39.35 g ( 0.215 mol )  $\text{CdCl}_2$

260 ml Toluol

46 g ( 0.34 mol ) Capronsäurechlorid

Ausbeute : 28 g = 41 % d.Th.

Siedepunkt : 258°C

Brechungsindex :  $n_D^{20}$  : 1.4325

##### 3.4.4.2. 2-Pentyl-1-nonen

Die Synthese verläuft analog 3.4.3.2.

Eingesetzte Mengen : 25 g ( 70 mmol ) Methyltriphenylphosphoniumbromid

12.8 g ( 70 mmol ) NaHMDS

13.86 g ( 70 mmol ) 6-Tridecanon

Ausbeute : 6.42 g = 47 % d.Th.

Siedepunkt : 242°C

Brechungsindex :  $n_D^{20}$  : 1.4363

### 3.4.5. Präparativer Ansatz zur Gewinnung von E,Z - 2-Hexenylbernsteinsäureanhydrid

In einem Autoklaven werden 80 g ( 0.95 mol ) 1-Hexen, 100 ml Toluol und 93 g ( 0.95 mol ) Maleinsäureanhydrid 24 Stunden auf 210°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden Toluol und 1-Hexen abrotiert. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute : 83 g = 48 % d.Th.

Das Produktgemisch aus cis und trans 2-Hexenylbernsteinsäureanhydrid ist gaschromatographisch 99.6 %ig. Das trans/cis-Verhältnis beträgt gaschromatographisch 3.6 : 1.

Siedepunkt : 295°C

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum : 4 charakteristische Banden in der Olefin-region. (E)-Produkt : 123.2 ppm , 135.5 ppm

(Z)-Produkt : 122.6 ppm , 134.2 ppm

Verhältnis NMR-spektroskopisch : 3.7 : 1

### 3.4.6. Derivatisierungen der Dimerisierungsprodukte der En-Reaktion in Mischung

#### 3.4.6.1. Derivatisierung zu cyclischen Phenylboronaten<sup>70,71,72)</sup>

Ansetzen einer Osmiumtetroxidstammlösung : 1 g OsO<sub>4</sub> werden in 35 ml Dioxan gelöst, sodann werden 300 ml Pyridin zugegeben. 60 µl Alkengemisch werden in 2 ml Dioxan gelöst. Diese Lösung wird tropfenweise zu 60 mg OsO<sub>4</sub> ( 20 ml der Stammlösung ) gegeben. Die Mischung wird 15 Minuten gerührt. Danach wird eine Suspension aus 14 g Natriumsulfat, gelöst in 90 ml Wasser, und 300 ml Methanol zugegeben. Die Mischung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird anschließend abgenutscht, der Rückstand wird mit Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Trockenrückstand wird in Ether aufgenommen, es wird Magnesiumsulfat zugesetzt und erneut filtriert. Die Überführung der so extrahierten Diole in die entsprechenden

Phenylboronate erfolgt ohne Isolierung durch Zugabe von 60 mg Phenylborsäure zur Etherlösung. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch zur GC-MS-Analyse eingesetzt.

#### 3.4.6.2. Bildung von Trimethylsiloxy- ( TMSO ) Derivaten<sup>73)</sup>

Die Oxidation der Alkene im Gemisch zu Diolen erfolgt zunächst entsprechend 3.4.1. Die in Ether gelösten Diole werden durch Zugabe von 18 ml einer Pyridin-Hexamethyldisilazan ( HMDS )-Trimethylchlorsilan ( TMCS )-Lösung ( 10 : 2 : 1 ) zu den entsprechenden TMSO-Derivaten umgewandelt.

Nach 5 Minuten Rühren wird das Gemisch direkt zur GC-MS-Analyse eingesetzt.

1. H.M.R.Hoffmann, Angew.Chem. 16, 597 (1969);  
Int.Ed.Engl.8,556 (1969).
2. K.Alder, H.von Brachel, Liebigs Ann. Chem. 651, 141  
(1962).
3. D.J. McLennan, P.M.W. Gill, J. Am. Chem. Soc. 107, 2971  
(1985).
4. H.Söll in 'Methoden der organischen Chemie', Houben  
Weyl 5/16 S.1159 Thieme Verlag Stuttgart 1972.
- 5.a) K.Alder,F.Pascher,A.Schmitz,Ber.dtsch.chem.Ges. 76,  
27,(1943).
- b) K.Alder,H.Söll,Liebigs Ann.Chem. 565,57(1949).
- c) K.Alder,H.Söll u. H.Söll, Liebigs Ann.Chem. 565, 73  
(1949).
- d) K.Alder, A.Schmitz, Liebigs Ann. Chem. 565, 99 (1949).
6. W.Oppolzer, V.Sniekus, Angew.Chem. 90, 506, (1978).
7. J.Hartmanns, K.Klenke, J.O.Metzger, Chem. Ber. 119,  
747 (1986).
8. R.B.Woodward, R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 87, 2511  
(1965).
9. J.B.Henrickson, Angew. Chem. 86, 71 (1974).
10. R.A.Firestone, Tetrahedron 33, 3009 (1977).
11. R.Huisgen, H.Pohl, Chem. Ber. 93, 527 (1960).
12. C.Wentrup, Reaktive Zwischenstufen I, S.84 ff,  
Thieme Verlag Stuttgart 1979.

13. W.R.Roth, *Chimia* 20, 229 (1966).
14. H. Kwart, M. Brechbiel, *J. Org. Chem.*, 47 3355 (1982).
15. N.F.Cywinsky, *J. Org. Chem.* 30, 361 (1965).
16. W.A. Thaler, B. Franzus, *J. Org. Chem.* 29, 2226 (1964).
17. F.R.Benn, J.Dwyer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.II*, 533 (1977).
18. C.Richard, G.Scachi, M.H.Back, *Int. J. chem. Kin.* 10, 307 (1978).
19. C.Richard, M.H.Back, *Int. J. chem. Kin.* 10, 389 (1978).
20. O.Achmatowicz, J.Szymoniak, *J. Org. Chem.* 45, 1228 (1980).
21. O.Achmatowicz, J.Szymoniak, *J. Org. Chem.* 45, 4774 (1980).
22. S.H.Nahm, H.N.Cheng, *J. Org. Chem.* 51, 5093 (1986).
- 23.a) G.Jenner, M.Papadopoulos, *J. Org. Chem.* 47, 4201 (1982).  
  
b) R.Ben Salem, G. Jenner, *Tetrahedron Lett.* 27, 1575 (1986).
- 24.a) B.B.Snider, *J. Org. Chem.* 39, 255 (1974).  
  
b) B.B.Snider, D.J.Rodini, R.S.E.Conn, S.Sealform, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5283 (1979).

- c) B. Akermann, A. Ljungqvist, J. Org. Chem. 43, 22 (1978)
  - d) A.L.J. Beckwith, G. Moad, Aust. J. Chem. 30, 2733 (1977).
  - e) B.B. Snider, D.J. Rodini, T.C. Kirk, R. Cordova, J. Am. Chem. Soc. 104, 555 (1982).
  - f) J.V. Duncia, P.T. Lansburry, T. Miller, B.B. Snider, J. Am. Chem. Soc. 104, 1930 (1982).
  - g) H. Kwart, M. Brechbiel, J. Org. Chem. 47, 5411 (1982).
  - h) B.B. Snider, E. Ron, J. Am. Chem. Soc. 107, 8160 (1985).
  - i) B.B. Snider, Acc. Chem. Res. 13, 426 (1980).
25. H.V. Willi, Isotopeneffekte bei chem. Reaktionen, S.26 ff, Thieme Verlag Stuttgart 1983.
26. R.W. Hoffmann, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, S.74, Thieme Verlag Stuttgart 1976.
27. S.H. Dai, W.R. Dolbier, J. Am. Chem. Soc. 94, 3953 (1972).
28. R.A. More O'Ferral, J. Chem. Soc. B, 274 (1970).
29. H. Kwart, Acc. Chem. Res. 15, 401 (1982).
30. a) W.R. Dolbier in Isotopes in Org. Chem., Vol 1, E. Buncl, C.C. Lee ( Herausgeber), S.551 ff, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York 1975.
- b) C.S. Foote, S. Mazur, Diss. Abstr. 72-5848 (1971).

- c) M.J.Goldstein, Ergebnisse in 30a.
31. C.C.Cheng, C.A.Seymour, M.A.Petti, F.D.Greene,  
J. Org. Chem. 49, 2910 (1984).
32. M.Orfanopoulos, C.S.Foote, I.Smonou, Tetrahedron Lett.  
28, 15 (1987).
33. W.Starflinger, G.Kresze, K.Huss, J. Org. Chem. 51,  
37 (1986).
34. R.J.Loncharich, K.N.Houk, J.Am.Chem.Soc.109,6947  
(1987).
35. W.P.Jencks, Acc. Chem. Res. 13, 161, (1980).
36. M.J.S.Dewar, J. Am. Chem. Soc. 106, 209 (1984).
37. R.Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, 2.Aufl.  
Bd.IV, Bibliographisches Institut Mannheim,  
Zürich 1969.
38. W.Rödel, G.Wölm, Grundlagen der Gaschromatographie,  
3. Aufl., VEB DVW Berlin 1982.
- 39.a) J.Bigeleisen, J.Chem.Phys. 17,675 (1949).
- b) F.H.Westheimer, Chem. Rev. 61, 265 (1961).
40. H.Maskill, The physical basis of organic chemistry,  
S.384, Oxford University Press 1985.
41. D.J.McLennan, P.M.W.Gill, Israel J. Chem. 26, 378  
(1985).
42. V.J.Shiner, W.E.Buddenbaum, B.L.Murr, G.Lamaty,  
J. Am. Chem. Soc. 90,418 (1968).

43. V.J.Shiner, W.Dowd, R.D.Fischer, S.R.Hartshorn,  
M.A.Kessick, L.Milakofsky, M.W.Rapp, J. Am. Chem.Soc.  
91, 4838 (1969).
44. V.J.Shiner, J. Am. Chem. Soc. 75, 2925 (1953).
45. S.Seltzer, E.J.Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 88, 3775  
(1966).
46. T.Koenig, J.Huntington, R.Cruthoff, J. Am. Chem. Soc.  
92, 5413 (1970).
47. T.Koenig, R.Wolf, J. Am. Chem. Soc. 91, 2574 (1969).
48. S.Rummel, H.Hübner, P.Krummbiegel, Z. Chem. 7, 351  
(1967).
49. D.J.DeFrees, M.Taagepera, B.H.Levi, S.K.Pollack,  
K.D.Summerhays, R.W.Taft, M.Wolfsberg, W.J.Hehre,  
J. Am. Chem. Soc. 101, 5532 (1979).
50. P.Lazlo, Z.Welvert, Bull. Soc. Chim. Fr., 2412 (1966).
51. W.T.Borden, Diradicals, Wiley, New York 1982
52. M.J.Gibian, R.C.Corley, Chem. Rev. 73, 441 (1973).
53. N.Fujisaki, T.Gäumann, Int. J. Chem. Kin. 14, 1059  
(1982).
54. a) K.W.Watkins, H.C.Moser, J. Phys. Chem. 69, 1040  
(1965).
- b) K.W.Watkins, H.C.Moser, J. Phys. Chem. 70, 1137  
(1966).
55. L.G.Swain, E.L.Stivers, J.F.Reuwer, L.J.Schaad,  
J. Am. Chem. Soc. 80, 5885 (1958).
56. K.W.Watkins, H.C.Moser, J. Phys. Chem. 70, 1137 (1966).

57. P.J.Boddy, E.W.R.Steacy, Can.J.Chem. 38, 1576 (1960).
58. D.Griller, K.U.Mangold, J.Am.Chem.Soc. 97, 1813 (1975).
59. M.J.Gibian, R.C.Corley, J.Am.Chem.Soc. 94, 4178 (1972).
60. J.M.McBride, J.Am.Chem.Soc. 93, 6302 (1971).
61. H.J.Bittrich, D.Haberland, G.Just, Leitfaden der chem. Kinetik, S.87, VEB Berlin 1986.
62. a) J.Pacansky, D.W.Brown, J.S.Chang, J.Phys.Chem. 85, 2562 (1981).  
b) M.A.Grela, A.J.Colussi, Int.J.Chem.Kin. 19, 869 (1987).
63. H.Kwart, J.Sutzky, S.F.Sarner, J.Am.Chem.Soc. 95, 5242 (1973).
64. D.Y.Curtis, D.B.Kellom, J.Am.Chem.Soc. 75, 6011 (1953).
65. A.T.Blades, P.W.Gilderson, Can.J.Chem. 38, 1407 (1960).
66. B.Giese, J.Meixner, Tetrahedron Lett. 32, 2783 (1977).
67. B.Giese, Angew.Chem. 97, 555 (1985).
68. J.O.Metzger, Habilitationsschrift, Oldenburg 1983.
69. P.Köll, J.O.Metzger, Angew. Chem. 90, 802 (1978).
70. J.A.McCoskey, M.J.McClelland, J. Am. Chem. Soc. 87, 5090, (1965).
71. W.Blum, W.J.Richter, Tetrahedron Lett. 11, 835 (1973).
72. W.Blum, W.J.Richter, Helv. Chim. Acta 57, 1744 (1974).

73. P.Capella, C.M.Zorzut, Anal. Chem. 40, 1459 (1968).
74. W.Tsang, J. Am. Chem. Soc. 107, 2872 (1985).
75. A.M.Kerimov, T.A.Apaev, Teplofis Sveistva Veshchestv. Mater. 5, 26 (1972); C.A. 78, 115506 (1973).
76. K.J. Laidler, Reaktionskinetik I , Hochschultaschenbücher Bd.290, S.24, Bibliographisches Institut AG Mannheim 1979.
77. J.A.Berson, R.G.Wall, H.D.Perlmutter, J. Am. Chem. Soc. 88, 187 (1966).
78. A.A.Bothner-By, C.Naar-Colin, H.Günther, J.Am.Chem.Soc. 84,2748 (1962).
79. E.L.Eliel in "Conformational Analysis", S.20 f, Interscience Publishers, New York 1966 .
80. J.Sauer, R.Sustmann, Angew.Chem. 92, 773 (1980).
81. R.Sustmann, Pure Appl. Chem. 40, 569 (1974).
82. J.Feuer, W.C.Herndon, L.H.Hall, Tetrahedron 24, 2575 (1968).
83. K.Fukui, Acc.Chem.Res. 4, 57 (1971).
84. N.D.Epiotis, J. Am. Chem. Soc. 95, 5624 (1973).
- 85.K.N.Houk, J.Am.Chem.Soc. 95, 4092 (1973).
86. I.Fleming, Grenzorbitale u. Reaktionen org. Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
87. S.W.Benson, Thermochemical Kinetics,2nd Ed,Wiley, New York 1976.

88. D.R.Stull, E.F.Westrum jr., G.C.Snike, The Chemical Thermodynamics of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London 1970.
89. C.Rüchardt, Die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, das Rückgrad der organischen Chemie, und ihre Grenzen, S.67, Springer-Verlag, Berlin 1984.
90. K.Ziegler, H.G.Gellert, U.S.-Pat. 2,695,327, Nov.23,1954.
91. K.Naruchi, M.Miura, J. Chem. Soc., Perkin Trans.II,
92. J.O.Metzger, P.Köll, Angew. Chem. 91, 74 (1979).
93. D.Malwitz, Dissertation Oldenburg 1986.
94. S.Rang, A.M.Mäurisepp, O.Eisen, Geologia 2, 89 (1977).
95.
  - a) Organikum, 15.Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
  - b) Beilstein 2,IV,1546, Springer Verlag Berlin, Heidelberg New York 1976.
  - c) Beilstein 2,IV,1568,s.o.
96. M.J.D'Aniello, Jr., E.Kent Barefield, J. Am. Chem. Soc. 100, 1474 (1978).
97. H.H.Schlubach, K.Repenning, Liebigs Ann. 614, 37 (1958).
98. H.Lindlar, Helv. Chim. Acta 57, 447 (1952).
99.
  - a) J.Süß, Dissertation Universität Erlangen/Nürnberg 1980
  - b) H.Westmijze, J.Meijer, H.J.T.Bos, P.Verner, J.Royal Netherlands Chem.Soc. 95 (1976).
100. E.Stenhagen, S.Abrahamson, F.W.McLafferty, Registry of Mass Spectral Data, New York, Wiley 1974.
101.
  - a) M.Protiva, O.Exner, M.Borovicka, J.Plíml, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 18, 86 (1953).
  - b) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed., Cleveland/Ohio 1977.

## 5. Lebenslauf und beruflicher Werdegang

Name : Karl-Friedrich Leisinger

geboren : 5.8.1956 in Hamburg

Vater : Dr.rer.nat. Karl-Friedrich Leisinger, Diplomphysiker,  
Regierungsdirektor, geboren 13.8.1929 in Hamburg

Mutter : Renate Ross, geborene Rex, Kantorin, geboren  
9.5.1931 in Hamburg

Familienstand : verheiratet mit Birgit Leisinger, geb.  
Stadler

Staatsangehörigkeit : deutsch

Besuchte Schulen :

1. Paul-Gerhard-Schule, Dülmen 1962 - 65
2. Martin-Luther-Schule, Haltern 1965-66
3. Gymnasium Haltern, 1966 - 69
4. Theodor-Schwann-Gymnasium, Neuss 1969-72
5. Kreisgymnasium Meppen, 1972 - 74
6. Kreisgymnasium St. Ursula, Haselünne  
1974 - 77, Abitur

Berufsausbildung - Studium

Universität Bremen, WS 1977 - SS 1984, Studiengang Chemie  
Vordiplom am 22.7.1980

Diplom am 2.5.1984 ( Gesamtnote: gut )

Diplomarbeitsthema : Synthese und Charakterisierung  
alkylierter Phthalocyanine.

Doktorarbeit ab WS 1984 an der Carl-von-Ossietzky-Universität  
Oldenburg







